JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND **463.**

MIT 3 FIGUREN IM TEXT.

1 9 2 8

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1928.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 463. Bandes.

Seite

W. Schlenk und Ernst Bergmann, Forschungen auf dem Gebiete der alkaliorganischen Verbindungen. Mit 3 Figuren im Text 1

I. Über Produkte der Addition von Alkalimetall an mehrfache Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen 2

II. Neuartige Erkenntnisse auf dem Gebiete der Stereochemie des Kohlenstoffs 98

III. Über eine neuartige Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff 228

IV. Über Additionsprodukte von Natrium an Kohlenstoff–Stickstoff- und Stickstoff–Stickstoff-Doppelbindungen . 281

Digitized by Google

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

463. Band

Forschungen auf dem Gebiete der alkaliorganischen Verbindungen;

von *W. Schlenk* und *Ernst Bergmann.*

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 22. März 1928.)

Vorbemerkung.

Seitdem durch Arbeiten, die ich mit meinen Mitarbeitern Johannes Appenrodt, Johanna Holtz, Ernst Marcus, Alfred Michael und Alexander Thal ausgeführt habe, das Gebiet der alkaliorganischen und alkalistickstofforganischen Verbindungen in ziemlich weitem Umfang zugänglich gemacht worden ist, fand die Bearbeitung dieser Verbindungen in meinem Laboratorium fast ununterbrochene Pflege. Bezüglich der Publikation der Ergebnisse dieser Untersuchungen schwebte mir als Ziel vor, erst dann mit unseren Resultaten an die Öffentlichkeit zu treten, wenn mit einer gewissen Vollständigkeit ein Überblick über das ganze Gebiet gegeben werden könnte. Der Erreichung dieses Zieles stand allerdings von Anfang an der Umstand im Wege, daß die für alkaliorganische Substanzen unentbehrliche besondere Arbeitstechnik in vielen Fällen nur langsames Vordringen erlaubt. Viel mehr noch rückte aber das gesteckte Ziel dadurch in die Ferne, daß die Lösung eines Teilproblems nicht selten zwei und mehr neue Fragen an den Tag brachte, so daß uns unser Ziel heute ferner erscheint als noch vor etwa drei Jahren.

Immerhin ist unser Material schon so umfangreich geworden, daß wir es nunmehr zur Publikation bringen, obwohl die Arbeiten fortgesetzt werden sollen, und zwar vor

Digitized by Google

allem im Sinne der Lösung stereochemischer und valenzchemischer Fragen.

Die Zahl der Mitarbeiter, deren wertvolle Unterstützung ich genoß, ist beträchtlich. Es sind die Damen und Herren: Bertha Benedikt, Ottilie Blum, Celina Bresiewicz, Ilse Rodloff, Johannes Appenrodt, Karl Ehninger, Hans Ender, Robert Israel, Angelo Knorr, Theodor Köhler, Alfred Michael, Eugen Müller, Ernst Rubens, Wilhelm Schmidt-Nickels, Wilhelm Stoffers, Alfred Wiegandt und Harry Willstädt. Ihr spezieller Anteil an unserer Arbeit wird durch Namensnennung an den betreffenden Stellen gekennzeichnet.

In ganz besonders umfassender Weise hat mein Schüler und derzeitiger Privatassistent Dr. Ernst Bergmann die vorliegende Arbeit gefördert. Da seine Mitarbeit sich nicht auf das Experimentelle beschränkte, ist seinem besonderen Anteil am Zustandekommen dieser Publikation durch unser Veröffentlichen unter gemeinsamem Namen Rechnung getragen.

W. Schlenk.

I. Über Produkte der Addition von Alkalimetall an mehrfache Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen.

Kapitel 1.

Bei den Untersuchungen, über welche in dem vorliegenden Teil unserer Arbeit berichtet werden soll, gaben vorwiegend folgende drei Gesichtspunkte unsere Arbeitsziele:

1. Es war zu prüfen, welche Typen ungesättigter mehrfacher Kohlenstoff–Kohlenstoffbindungen gegenüber Alkalimetall Additionsvermögen besitzen.

2. Es war durch Studium der gebildeten Metalladditionsprodukte festzustellen, welche Typen von Reaktionsverläufen bei derartigen Additionen auftreten können.

3. Die enorme Reaktionsfähigkeit der alkaliorganischen Verbindungen machte eine Durcharbeitung des Gebietes in bezug auf Möglichkeiten chemischer Umsetzungen der Alkalimetall-Additionsverbindungen mit Vertretern der verschiedenartigsten Körperklassen notwendig.

Digitized by Google

Abgesehen von diesen Hauptzielen haben wir auch gelegentlich andere Fragen einer Bearbeitung unterworfen; so z. B. haben wir in manchen Fällen auch geprüft, ob das vor der ersten Abhandlung über Alkalimetalladditionen[1]) ausschließlich benutzte Natriummetall sich nicht vorteilhaft durch Lithium oder Kalium ersetzen läßt. Unsere Versuche in letzterer Richtung sind keineswegs erschöpfend, da wir erst relativ spät in den Besitz hinreichend großer Mengen von Lithiummetall gelangt sind.[2])

Über die besondere Arbeitsmethodik, welcher wegen der enormen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der alkaliorganischen Verbindungen in Anwendung gebracht werden muß, glauben wir deshalb hier keine näheren Mitteilungen machen zu müssen, weil der eine von uns im IV. Band von Houben-Weyls „Methoden der organischen Chemie" sich in genügender Ausführlichkeit über diesen Gegenstand geäußert hat.

In der vor einer Reihe von Jahren erfolgten Publikation „Über Metalladditionen an mehrfache Bindungen"[1]) wurde über den Verlauf der Reaktionen von Natrium mit *Stilben*, *Styrol*, *Tetraphenyläthylen*, *as. Diphenyläthylen*, *Anthracen* und *Diphenyl-dibiphenyl-chinodimethan* berichtet. Die damals studierten Additionsvorgänge lassen sich in zwei Typen gruppieren, die wir zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen an den Beispielen des Tetraphenyläthylens und des as. Diphenyläthylens in Erinnerung bringen wollen.

Beim *Tetraphenyläthylen* erfolgt Aufnahme von zwei Atomen Natrium unter Absättigung der Doppelbindung:

$$\text{I}\quad (C_6H_5)_2 : C{=}C : (C_6H_5)_2 \xrightarrow{2\,Na} (C_6H_5)_2 : \underset{\dot{N}a}{C}{-}\underset{\dot{N}a}{C} : (C_6H_5)_2 .$$

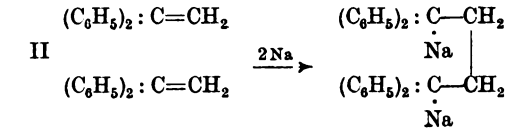
Das as. Diphenyläthylen hingegen nimmt pro Molekül nur ein Atom Natrium auf und stabilisiert sich durch Konden-

[1]) B. 47, 473 (1914).

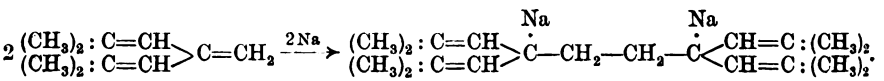
[2]) Es ist uns ein lebhaftes Bedürfnis, der Metallbank (Frankfurt a. M.) auch an dieser Stelle unseren Dank dafür zum Ausdruck zu bringen, daß sie durch Überlassung von Lithiummetall unsere Untersuchungen in hohem Maße gefördert hat.

Digitized by Google

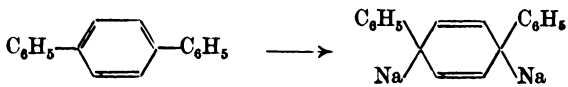
sation zu einem Butanderivat:



In der Verschiedenartigkeit der Reaktionsverläufe I und II tritt uns bereits eine sich späterhin immer wieder bestätigende Regel entgegen, nämlich die, daß ein ungesättigtes Kohlenstoffatom zur Natriumaddition dann geneigt ist, wenn es mit Arylgruppen verknüpft ist. Ergänzend kann hier schon bemerkt werden, daß wir auch einzelne Fälle aufgefunden haben, in welchen Kohlenstoffatome für Alkalimetall sich bindungsfähig erwiesen haben, ohne daß sie gleichzeitig Träger von Arylgruppen waren. Solches Verhalten war aber dem Kohlenstoff nur unter der besonderen Voraussetzung der Belastung mit ungesättigten Gruppen eigen. Als Beispiel dafür sei folgendes Schema angeführt:



Unter bestimmten Bedingungen haben sich auch Kohlenstoffatome von Benzolringen als additionsfähig für Alkalimetall erwiesen, z. B. im p-Diphenyl-benzol, dessen Verhalten gegen Natrium folgendem Schema entspricht:



Obwohl somit alle bis jetzt von uns festgestellten Reaktionswege auf einige wenige unkomplizierte Typen zurückgeführt werden können, eröffnete uns das systematische Bearbeiten des großen Gebietes doch eine Fülle von teils für die Valenzchemie, teils für die Stereochemie, teils für die präparative Chemie bemerkenswerten Resultaten.

Erfahrungen über den Grad der Eignung verschiedener Alkalimetalle zur Addition.

Während wir bei der Ausführung unserer Metalladditionen uns anfänglich völlig auf die Anwendung von Natrium

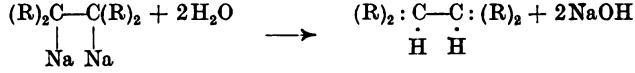
Digitized by Google

beschränkten, haben wir späterhin nicht selten Lithium bevorzugt oder Additionen sowohl mit Natrium wie mit Lithium an gleichen Objekten ausgeführt. Zur Verwendung von Lithium kamen wir auf Grund der Beobachtung, daß dieses Metall in den meisten Fällen sich rascher als Natrium an ungesättigte Kohlenstoffatome addiert und daß die Verwendung von Lithium verschiedene stereochemisch wichtige Resultate ermöglicht, wovon im 2. Kapitel des II. Teils nähere Mitteilungen gemacht werden.[1]) Von der Verwendung metallischen Kaliums haben wir abgesehen auf Grund der Erfahrung, daß dieses Metall in der Regel keine Vorzüge bietet, dagegen seine Handhabung ernste Gefahren mit sich bringt. Die Reaktionsfähigkeit von Kaliumpulver — als Pulver muß das Metall verwendet werden, damit es genügend große Oberfläche besitzt, — gegen Luft ist nämlich so groß, daß z. B. eine Suspension von Kalium in Äther beim Ausgießen an der Luft sich in der Regel von selbst entzündet. Wir möchten nicht unterlassen, auf diese Gefahr ausdrücklich hinzuweisen.

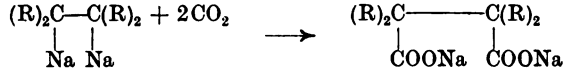
Bemerkenswerte chemische Eigenschaften.

In der früheren Mitteilung sind bereits die allerwichtigsten Reaktionen der Alkalimetalladditionsprodukte geschildert, nämlich die Umsetzungen mit Wasser, Kohlendioxyd und Jodmethyl.

a) *Wasser.* Wasser (und ebenso Alkohol) hydrolysiert in allen Fällen zu Produkten, in welchen die Metallatome durch Wasserstoff ersetzt sind, z. B.



b) *Kohlendioxyd.* Gleichmäßig verläuft auch die Einwirkung von Kohlendioxyd, bei der nach dem Schema



carbonsaure Salze entstehen.

[1]) Experimentelles über die Handhabung von Lithium vgl. S. 77 (Anm.).

Digitized by Google

c) *Jodalkyl.* Ungleichartig dagegen sind die Vorgänge bei Einwirkung von Jodmethyl, indem nämlich einerseits alkaliorganische Verbindungen mit den Metallatomen in 1,2-Stellung den ungesättigten Kohlenwasserstoff zurückbilden:

$$(R)_2C(Na)-C(Na)(R)_2 + 2CH_3J = (R)_2C=C-(R)_2 + 2NaJ + CH_3.CH_3 ,$$

während andererseits bei den Verbindungen, für welche diese Voraussetzung nicht zutrifft, Substitution der Metallatome durch Methylgruppen erfolgt, z. B.

$$(C_6H_5)_2(Na)-C-CH_2-CH_2-C(Na)-(C_6H_5)_2 + 2CH_3J = (C_6H_5)_2(CH_3)-C-CH_2-CH_2-C(CH_3)-(C_6H_5)_2 + 2NaJ$$

Dieses unterschiedliche Verhalten gegen Jodmethyl war für uns im Verlauf unserer Untersuchungen deshalb von Wichtigkeit, weil es uns nicht selten Rückschlüsse auf die Konstitution neu dargestellter Verbindungen ermöglichte.

Sowohl zu dem Zweck, unsere analytischen Hilfsmittel zu erweitern, als auch, um die enorme Reaktionsfähigkeit unserer metallorganischen Verbindungen präparativ ein wenig auswerten zu können, haben wir uns nicht darauf beschränkt, neue Objekte den Versuchen der Alkaliaddition zu unterwerfen, sondern wir haben in einigen typischen Fällen auch die chemische Natur unserer eigenartigen Verbindungen mehrseitig als bisher studiert.

d) *Quecksilber.* Unter den von uns ausgeführten Umsetzungen erwies sich das Studium des Verhaltens von metallischem Quecksilber gegen unsere Substanzen (Versuch 1—3)[1]) insofern wertvoll, als wir im Quecksilber ein Mittel fanden, in sehr milder Reaktion das Alkalimetall aus den metallorganischen Verbindungen herauszuholen, was mit wenigen Ausnahmen gelang. Solche Versuche waren in denjenigen Fällen notwendig, wo mit einer komplizierten Veränderung der Moleküle bei der Natriumaddition gerechnet werden mußte, vor allem auch dann, wenn der Verdacht vorlag, daß an Stelle

[1]) Die in Klammern angegebenen Versuchsnummern entsprechen jeweils der Numerierung im experimentellen Teil.

Digitized by Google

einer Additionsreaktion ein Substitutionsvorgang sich vollzogen hatte. War letzteres der Fall, so blieb die alkaliorganische Verbindung in der Regel vom Quecksilber unangegriffen.

Es scheint vielleicht an sich befremdlich, daß man mit metallischem Quecksilber aus einer Alkaliverbindung glatt Alkalimetall herausholen kann. Eine einfache energetische Überlegung macht die Sache indessen ohne weiteres verständlich. Die Bildungswärme der Alkaliamalgame ist bekanntlich recht bedeutend und jedenfalls größer als die gelegentlich der Natriumaddition an Doppelbindungen freiwerdende Wärmemenge. Die Reaktion

$$(R)_2C(Na)-C(Na)(R)_2 + n\,Hg \longrightarrow (R)_2C{=}C(R)_2 + \text{Natriumamalgam}$$

hat dementsprechend positive Wärmetönung.

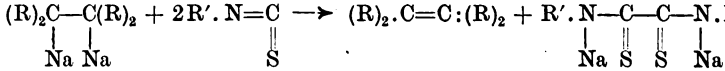
Die erwähnte Tatsache, daß Alkalimetall-Substitutionsprodukte vom Quecksilber im allgemeinen sichtlich nicht angegriffen werden, beruht offenbar darauf, daß hier die entsprechende Reaktion mit Quecksilber eine negative Wärmetönung besäße. Das wird auf Grund des Umstandes verständlich, daß solche Natriumsubstitutionsprodukte sich ja eben direkt nur bilden können, wenn die Abwickelung dieser Reaktion energetisch begünstigt ist.

In ganz wenigen Fällen nur erwies sich die Einwirkung metallischen Quecksilbers als ein Eingriff, der nicht nur zur Entfernung des Natriums führte, sondern gleichzeitig wesentliche Veränderungen der Konstitution der organischen Verbindung mit sich brachte. Es war dies der Fall bei den metallorganischen Verbindungen, welche nach Gleichung II entstehen. Anstatt der Bildung substituierter Cyclobutane $(C_6H_5)_2C{-}CH_2$ / $(C_6H_5)_2C{-}CH_2$, die wir erwartet hatten, kam es hier zu einer Aufspaltung der Moleküle in asymmetrische Äthylene, d. h. zur völligen Umkehrung der Reaktion.

e) *Senföle.* Bei manchen von unseren Verbindungen gewann für die Konstitutionsermittlung die Umsetzung der Substanz mit Senfölen praktische Bedeutung. Wir fanden

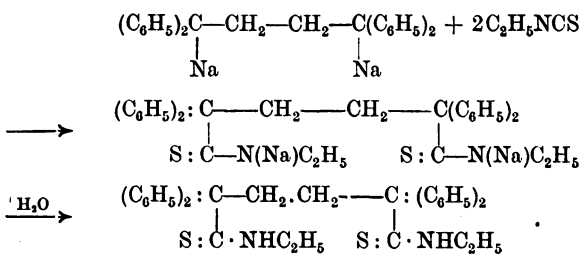
Digitized by Google

nämlich, daß Senföle (Äthylsenföl, Phenylsenföl) mit Metallverbindungen, welche nach Gleichung I entstehen, durchweg so reagieren, daß einfach das Metall aus der Verbindung herausgeholt wird, ohne daß an seine Stelle der Rest des Phenylsenföls oder etwa Wasserstoff tritt, ein merkwürdiger Reaktionsverlauf, für welchen wir das Schema



hinlänglich begründen konnten (Versuch 4).

Ganz anders ist das Resultat der Einwirkung von Senfölen auf die Verbindungen, welche nach Gleichung II entstehen, sowie auf alle durch *Substitution* gebildeten Alkaliverbindungen. Hier führt die Einwirkung zu Stickstoffmetallverbindungen, die nach der Hydrolyse mit Wasser in der Regel vorzüglich krystallisierende substituierte Thioamide liefern. Folgende Reaktionsgleichung läßt den chemischen Vorgang erkennen:



f) *Phenylisocyanat.* Es liegt der Gedanke nahe, die Senföle bei dieser Reaktion durch Phenylisocyanat zu ersetzen. Unsere diesbezüglichen Erfahrungen entsprachen unserer Erwartung jedoch nicht, da im allgemeinen statt der erwarteten Reaktion Polymerisation (Bildung des trimeren Phenylisocyanats) eintrat (Versuch 6). Den Grund hierfür sehen wir in dem Umstand, daß Phenylisocyanat durch die geringsten Spuren freien Alkalimetalls, von denen die Lösungen unserer Alkaliverbindungen auch durch Filtration (durch ein Filter aus Sinterglasmasse) nie völlig befreit werden können, rasch polymerisiert wird. Wir stützen diese Meinung auf die

Digitized by Google

von uns gemachte Erfahrung[1]), daß eine filtrierte ätherische Lösung von Triphenylmethylnatrium, die wegen ihrer Herstellung mit niedrigprocentigem Natriumamalgam freies Natriummetall natürlich nicht enthält, in der erwarteten Weise reagiert:

$$(C_6H_5)_3:CNa + C_6H_5NCO$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_3:C.CO.\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{N}}.C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_3:C.CO.NH.C_6H_5 .$$

g) *Eine Anzahl anderer Reagenzien.* Was andere Umsetzungen anlangt, so ist zunächst zu betonen, daß alle diejenigen organischen Verbindungen, deren Konstitution das Auftreten einer Enolform zuläßt, mit einer einzigen Ausnahme (Umsetzung von Di-natrium-tetra-phenyl-äthan mit Phoron, Versuch 14) die Alkaliatome unserer Verbindungen einfach gegen Wasserstoff austauschen, daß hier somit eine Parallele mit dem bekannten[2]) Verhalten des Triphenylmethylnatriums gegen enolisierbare Verbindungen vorliegt. Im übrigen beobachteten wir bei Umsetzungen der Metallverbindungen auch hier einen wesentlichen Unterschied zwischen den nach Gleichung I und den nach Gleichung II gebildeten Substanzen. Während nämlich bei den nach Gleichung I gebildeten, also denen vom Typus des Di-natrium-tetra-phenyl-äthans, die Tendenz zur Rückverwandlung in das betreffende Äthylen so groß ist, daß in allen von uns angestellten Versuchen hier einfach das Natrium abgestoßen wird, verhalten sich nach Reaktionsgleichung II gebildete Substanzen recht ähnlich Grignardschen Magnesiumverbindungen, übertreffen sie jedoch in bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und teilweise auch in bezug auf Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufes.

Da alle Detailangaben bezüglich solcher Umsetzungen im experimentellen Teil mit der notwendigen Ausführlichkeit gebracht werden, mag an dieser Stelle eine Wiedergabe unserer Beobachtungen in Tabellenform genügen.

---

[1]) Spezielles hierüber vgl. Bd. 464, S. 16.

[2]) Schlenk u. Marcus, B. 47, 1664 (1914); Schlenk u. Ochs, B. 49, 608 (1916).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Di-natrium-tetra-phenyl-äthan $(C_6H_5)_2 : C(Na)—C(Na) : (C_6H_5)_2$

Versuch Nr.	reagiert mit	unter Bildung von
7	Brombenzol	Tetraphenyläthylen u. Biphenyl
8	Benzaldehyd	Tetraphenyläthylen, Natriumbenzoat und Benzylalkohol
9	Furfurol	Tetraphenyläthylen, brenzschleimsaurem Natrium und Furylalkohol
10	Trioxymethylen	Tetraphenyläthylen, Natriumformiat (Methylalkohol) u. wenig $(C_6H_5)_2 : C(CH_2OH)—C(CH_2OH) : (C_6H_5)_2$
11	Benzoesäurephenylester (Ameisensäuremethylester, Oxalsäurediäthylester, Benzoesäure-methyl- und -benzyl-ester)	Tetraphenyläthylen, Biphenyl u. Natriumbenzoat (die anderen Ester reagieren analog).
12	Benzoylchlorid	Tetraphenyläthylen u. Benzil (!)
	α-Naphtoylchlorid	Tetraphenyläthylen und α,α′-Naphtil (!)
13	Chlorkohlensäuremethylester	Tetraphenyläthylen und Oxalsäure-dimethylester
14	Phoron	Tetraphenyläthylen und Diisobutyl-keton
15	Anilin	Tetraphenyläthan u. C_6H_5NHNa
	Ammoniak	keine Reaktion
16	Stickoxyd	Tetraphenyläthan u. Natriumhyponitrit
	Kohlenoxyd	keine Reaktion
17	Schwefeldioxyd	tetraphenyläthan-disulfinsaurem Natrium

Versuchsteil.

Versuche mit Quecksilber (bearbeitet von Harry Willstädt).

Die Quecksilbermenge wurde in den einzelnen Versuchen so gewählt, daß etwa 0,1-proc. Amalgame entstanden.

Digitized by Google

Tabelle 2.

Di-natrium-tetra-phenyl-butan $(C_6H_5)_2:C(Na)-CH_2-CH_2-C(Na):(C_6H_5)_2$

Versuch Nr.	reagiert mit	unter Bildung von
18	Benzaldehyd	$C(C_6H_5)_2-CH_2-CH_2-C(C_6H_5)_2$ $C_6H_5.CH(ONa)$ $CH(ONa)C_6H_5$
19	Furfurol	$C(C_6H_5)_2-CH_2-CH_2-C(C_6H_5)_2$ $C_4H_3O.CH(ONa)$ $CH(ONa).C_4H_3O$
20	Benzoesäure-phenylester	$C(C_6H_5)_2-CH_2-CH_2-C(C_6H_5)_2$ $C_6H_5.CO$ $CO.C_6H_5$
21	Benzoylchlorid	$C(C_6H_5)_2-CH_2-CH_2-C(C_6H_5)_2$ C OH C_6H_5 und dessen Benzoylderivat
22	Phosgen	$C(C_6H_5)_2-CH_2-CH_2-C(C_6H_5)_2$ CO
23	Phoron	Tetraphenylbutan und der Na-Verbindung einer Enolform des Phorons
24	Nitrosylchlorid	$C(C_6H_5)_2-CH_2-CH_2-C(C_6H_5)_2$ OH OH (nach Hydrolyse des primär entstandenen Einwirkungsproduktes)

1. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan.*

2,5 g Tetraphenyläthylen wurden in der üblichen Weise in die Natriumverbindungen übergeführt. Die entstandene dunkelbraunrote Lösung und Suspension wurde unter Luftausschluß vom Natrium in ein zweites Stickstoffgefäß abdekantiert und mit 350 g Quecksilber geschüttelt. Es trat unter Erwärmung rasch Aufhellung der Flüssigkeit ein, ohne daß durch längeres Schütteln völlige Entfärbung zu erreichen war.[1]) Zur Beseitigung der geringen Mengen verbleibender

[1]) Da wir auch in fast allen anderen Fällen die Beobachtung gemacht haben, daß die Behandlung mit metallischem Quecksilber nicht zur quantitativen Rückbildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs

Digitized by Google

alkaliorganischer Substanz wurde nun mit Kohlendioxyd bis zur völligen Entfärbung behandelt. Beim Ausschütteln der Flüssigkeit mit etwas Wasser ging dann das durch die letztgenannte Operation entstandene carbonsaure Salz in Lösung, während beim Abdampfen des Äthers (nach vorausgegangenem Trocknen mit Natriumsulfat) reines Tetraphenyläthylen hinterblieb.

2. *9,10-Di-alkali-9,10-di-hydro-anthracen.*

Filtrierte Lösungen von Di-natrium- bzw. Di-lithium-di-hydroanthracen ergaben bei der dem Versuch 1 entsprechenden Behandlung glatt reines Anthracen (umkristallisiert aus Dioxan; Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 215°).

3. *1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenyl-butan.*

Die durch Behandeln der ätherischen Lösung von as. Diphenyläthylen erhaltene Lösung bzw. Suspension der Alkaliverbindung[1]) wurde beim Behandeln mit Quecksilber hellgelb; nach der Entfärbung mit Kohlendioxyd und der Entfernung des gebildeten carbonsauren Salzes mittels Wasser wurde die Ätherlösung getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb ein schwach bräunliches Öl, das bei der Destillation im Vakuum fast quantitativ das ursprüngliche, zur Natriumaddition verwendete as. Diphenyläthylen zurücklieferte. Identifikation durch Siedepunkt, Bromreaktion und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

---

führt, besteht kein Zweifel, daß es sich hier um Gleichgewichtsreaktionen handelt, bei welchen allerdings das Gleichgewicht fast ganz auf der Seite von

Natriumamalgam + ungesättigtem Kohlenwasserstoff

liegt. Diesem Schluß entspricht andererseits auch der Umstand, daß wir bei der Behandlung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit niedrigprocentigem Natriumamalgam dann eine merkbare Addition nicht erzielen konnten, wenn sich die Natriumverbindungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe durch Quecksilber entfärben ließen. Umgekehrt ließen sich mit Natriumamalgam die alkaliorganischen Substanzen herstellen, wenn letztere an Quecksilber ihr Metall nicht abgaben. Beispiele hierfür sind das Di-natrium-tetra-phenyl-allen (Teil III) und Triphenylmethylnatrium.

[1]) Vgl. B. 47, 477 (1914).

Digitized by Google

Versuche mit Senfölen und Phenylisocyanat (mitbearbeitet von Wilhelm Stoffers).

4. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Äthylsenföl (Phenylsenföl).*

Das aus 4 g Tetraphenyl-äthylen durch Schütteln mit Natriumpulver in Äther gewonnene Reaktionsprodukt wurde unter Stickstoff vom überschüssigen Metall in ein zweites Stickstoffgefäß abdekantiert und mit 2 g Äthylsenföl versetzt. Die Lösung entfärbte sich sofort, und es entstand ein feinpulveriger Niederschlag (Formel S. 8 oben), der zum Zweck der Bestimmung seines Natriumgehalts unter Stickstoff auf einem Filter gesammelt und getrocknet wurde. Das ätherische Filtrat gab nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Abdestillieren Tetraphenyläthylen zurück.

Natriumbestimmung des Niederschlages.

0,0612 g Subst.: 0,0358 g Na_2SO_4.

$C_6H_{10}N_2S_2Na_2$ Ber. Na 20,9 Gef. Na 18,9.

Das *Di-thio-ox-äthyl-amid*[1]) aus seiner Natriumverbindung in reinem Zustand zu isolieren, gelang wegen der geringen Menge Material nicht. Indessen stellten wir fest, daß das Produkt bei 24-stündigem Stehen mit konz. Salzsäure Oxalsäure bildete, was als eine gute Bestätigung unserer Konstitutionsauffassung gelten kann.

Bei der Anwendung von Phenylsenföl verlief der Versuch ebenfalls unter quantitativer Regeneration von Tetraphenyläthylen.

5. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Äthylsenföl (Phenylsenföl).*

Zu der aus 5 g as. Diphenyläthylen durch Behandeln mit Natriumpulver bereiteten Lösung wurden 5 g Äthylsenföl gegeben, wobei die Masse mißfarben graugrün wurde. Das Gefäß wurde zugeschmolzen und über Nacht sich selbst überlassen. Dabei trat Entfärbung ein und Ausscheidung eines dicken Krystallbreies. Beim Durchschütteln mit Wasser erfolgte sofort Lösung, sehr bald aber begann die Bildung glitzernder

[1]) Wallach u. Pirath, B. 12, 1064 (1879); Wallach, A. 262, 360 (1891).

Digitized by Google

Krystalle, die in der wäßrigen Schicht untersanken. Nach 2 Stunden wurde abfiltriert, mit Methylalkohol bis zum Verschwinden des Senfölgeruchs ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 4,2 g. Unlöslich in Benzin, Essigester, Propylalkohol, Chloroform, Methyl-äthylketon, wenig löslich in Xylol, leichter in heißem Pyridin, aus dem die Substanz nach längerem Stehen sich wieder abscheidet. Zum Umkrystallisieren eignet sich siedendes Cumol (Kp. 160—170°), aus dem man die Substanz in prächtigen, farblosen, etwas geschweiften Rhomboedern erhält. Schmelzpunkt 223°.

Zur Analyse wurde 3 Stunden im Vakuum in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet (bei längerem Erhitzen auf die Temperatur siedenden Toluols trat oberflächliche Gelbfärbung ein).

Die Substanz erwies sich als *Di-thio-äthylamid* der *1,1,4,4-Tetraphenyl-butan-1,4-di-carbonsäure* (Formel S. 8).

0,1964 g Subst.: 0,5494 g CO_2 und 0,1214 g H_2O.

$C_{34}H_{36}N_2S_2$	Ber.	C 76,1	H 6,7
	Gef.	„ 76,3	„ 6,9.

Außer durch die Analyse wurde die Natur der Substanz festgestellt durch Verseifung. 0,3 g wurden mit 5 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 160° erhitzt; nach dem Erkalten kein Druck, aber intensiver Schwefelwasserstoffgeruch; es wurde mit Wasser versetzt, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das graue, sandige Pulver, das sich durch seine Löslichkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge als Säure dokumentierte, wurde aus wenig wäßrigem Aceton umkrystallisiert und schmolz dann bei 290° unter Zersetzung. Schmelzpunkt der Tetra-phenyl-butan-dicarbonsäure 290°.[1])

Ein analog durchgeführter Versuch mit *Phenylsenföl* führte überraschenderweise zu einem anderen Resultat. In diesem Fall wurde an Reaktionsprodukten festgestellt als Hauptprodukt eine oberhalb 280° schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche und nur mit großen Verlusten aus Nitrobenzol umzukrystallisierende Substanz und als Nebenprodukt eine kleine Menge einer Substanz vom Schmelzp. 140°. Die analytischen Ergebnisse lassen hier keine Deutung der Natur dieser Körper zu. Die Analysen des Hauptproduktes führten zu Werten, welche der unverständlichen Formel $C_{50}H_{44}N_2S_3$ entsprechen; bei dem Nebenprodukt mußte wegen dessen geringer Menge die Untersuchung

[1]) B. 47, 478 (1914).

Digitized by Google

auf die Molekulargewichtsbestimmung (gef. 312) und die Schwefel-Bestimmung (gef. S 17,36) beschränkt werden.

Da hier der einzige Fall vorliegt, bei welchem wir die Reaktion von Phenylsenföl anomal fanden, sei bemerkt, daß der beobachtete Reaktionsverlauf nicht etwa ein zufälliger war, sondern bei mehrfachen Wiederholungen immer gleichartig beobachtet wurde.[1])

6. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Phenylisocyanat.*

5 g as. Diphenyläthylen wurden in die Natriumverbindung übergeführt und das Produkt, wie in den vorausgehenden Fällen, mit 4 ccm Isocyanat behandelt. Es entstand eine gelbrote Fällung, die beim Stehen über Nacht sich entfärbte. Nach dem Durchschütteln mit Wasser wurden die schwer löslichen, farblosen Krystalle abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 275°. Bei der Mischprobe mit trimerem Phenylisocyanat blieb der Schmelzpunkt unverändert. Ein weiteres definiertes Produkt wurde nicht beobachtet.

Verschiedenartige Umsetzungen mit Dinatrium-tetraphenyläthan.

Das für unsere Versuche notwendige Tetraphenyläthylen läßt sich am zweckmäßigsten nach folgender Methode gewinnen: je 10 g Benzophenonchlorid (nach einer Vorschrift von Norris[2]) in beliebigen Mengen leicht erhältlich) werden mit je 7 g trockner Kupferbronze[3]) in je 100 ccm trocknem Benzol 3 Stunden gekocht. Die Lösung wird noch heiß abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Der aus Kupfer und Kupferchlorür bestehende Rückstand von der Filtration wird nochmals mit Benzol ausgekocht. Das zunächst schwarzgrün gefärbte Rohprodukt wird beim Waschen mit wenig eiskaltem Äther farblos. Völlige Reinigung am besten durch Krystallisation aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und absolutem Alkohol. Ausbeute: etwa 70% d. Th. Schmelzp. 222°.

7. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Brombenzol.*

Eine vom metallischen Natrium abdekantierte Suspension bzw. Lösung von Dinatrium-tetraphenyläthan (dargestellt aus 2 g Tetraphenyläthylen) wurde mit etwas mehr als der zwei-

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, daß man bei solchen Versuchen mit Senföl das noch mit Senföl verunreinigte Rohprodukt nicht längere Zeit mit Alkoholen in Berührung lassen darf, weil sonst Urethanbildung eintritt, welche die Reindarstellung der gewünschten Reaktionsprodukte beträchtlich stören kann.

[2]) B. **48**, 2958 (1910).

[3]) Schlenk, B. **44**, 1172 (Anm.) (1911).

Digitized by Google

fach molekularen Menge Brombenzol versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich und wurde tiefblau. Die Farbe verschwand allmählich beim Stehen des Reaktionsgemisches, sofort beim Zugeben einiger Tropfen Alkohol; sie rührt offenbar von der Bildung eines Kolloids (Natriumbromid oder Natrium in Natriumbromid?) her. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein fester, farbloser Körper und ein Öl, das durch Waschen mit wenig kaltem Äther entfernt wurde. Der feste Körper erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Alkohol als *Tetraphenyläthylen.* Durch Vakuumdestillation des öligen Anteils wurde *Biphenyl* neben Brombenzol erhalten.

$$(C_6H_5)_2:\underset{\displaystyle Na}{\overset{|}{C}}—\underset{\displaystyle Na}{\overset{|}{C}}:(C_6H_5)_2 + 2C_6H_5Br$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 + 2NaBr + C_6H_5.C_6H_5\,.$$

8. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Benzaldehyd.*

Die Umsetzung mit Benzaldehyd geschah in analoger Weise. Farbloser Niederschlag, der beim Durchschütteln mit Wasser verschwand. Aus der wäßrigen Lösung konnte Benzoesäure isoliert werden. Der ätherische Anteil des Reaktionsgemisches hinterließ einen mit gelbem Öl durchtränkten Rückstand, dessen fester Anteil als Tetraphenyläthylen identifiziert wurde. Das Öl enthielt, erkennbar am Geruch, Benzaldehyd, der durch Schütteln mit konz. Bisulfitlösung beseitigt wurde. Die kleine Menge restierenden Öles roch deutlich nach Benzylalkohol und ließ sich unzersetzt destillieren. Identifizierung als Benzylalkohol durch Überführung in p-Nitro-benzoesäurebenzylester nach der Vorschrift von Kothe.[1])

Unter Herausnahme des Alkalimetalls findet bei diesem Versuch also eine Cannizzarosche Reaktion statt, über deren Abwicklung in diesem Falle verschiedene Auffassungen möglich sind.

9. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Furfurol.*

Bei der Umsetzung mit Furfurol bildete sich ein grüner Niederschlag, während die Lösung rotgelb wurde. Beim Ausschütteln mit Wasser wurde dieses rötlich, der Niederschlag verschwand. Aus dem

[1]) A. **266**, 313 (1891).

Digitized by Google

Ätherrückstand wurde Tetraphenyläthylen isoliert; die Gegenwart von Furylalkohol wurde durch die Fichtenspanreaktion von Erdmann[1]) nachgewiesen (Furfurol zeigt diese Reaktion nicht). Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung entstand ein rötlicher Niederschlag, der zum Teil aus Brenzschleimsäure, zum Teil wohl aus Verharzungsprodukten des Furfurols bestand. Die Brenzschleimsäure wurde durch Sublimation der Substanz zwischen zwei Uhrgläsern am kochenden Wasserbad isoliert. Identifizierung durch Schmelzpunkt, Mischprobe und durch Farbreaktion mit Isatin.[2])

Auch hier entspricht also der Verlauf der Reaktion dem Ablauf einer Cannizzaroschen Reaktion unter Herausnahme des Natriums aus dem Dinatrium-tetraphenyläthan.

10. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Trioxymethylen.*

Beim Versetzen von Dinatrium-tetraphenyläthan in Äther mit gut getrocknetem Trioxymethylen (Paraformaldehyd) trat nur ganz allmählich Entfärbung ein. Das Reaktionsgemisch wurde im zugeschmolzenen Gefäß einige Tage geschüttelt, bis die Farbe in zartes Rosa übergegangen war. Der entstandene Niederschlag war bis auf einen geringen Rest (überschüssiges Trioxymethylen) in Wasser löslich und bestand aus *Natriumformiat.* Der Äther hinterließ eine ziemlich klebrige Masse, aus der durch Verreiben mit Methylalkohol *Tetraphenyläthylen* isoliert wurde. In Analogie mit den zwei vorausgehenden Versuchen war hier zweifellos Methylalkohol vorhanden, auf dessen experimentellen Nachweis aber in Anbetracht der geringen zu erwartenden Menge und mangels einer für solche Menge eindeutigen analytischen Reaktion verzichtet wurde.

Der oben genannte Ätherrückstand war bei der Isolierung des Tetraphenyläthylens mit etwas Methylalkohol durchgearbeitet worden. Das methylalkoholische Filtrat enthielt in geringer Menge einen festen, gelblichen Körper, der in Aceton, Methylalkohol und Benzol spielend, in Äthylalkohol schwerer löslich war. Aus Eisessig fiel er beim Reiben mit dem Glasstab in farblosen, glänzenden, mikroskopisch feinen Nadelbüscheln aus. Die Krystalle schmolzen nach einstündigem

[1]) B. 35, 1858 (1902).

[2]) Schwanert, A. 118, 261 (1860); V. Meyer, B. 16, 1477 (1883); Yoder u. Tollens, B. 34, 3461 (1901).

Digitized by Google

Trocknen in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) bei 187°.

0,0411 g Subst.: 0,1281 g CO_2, 0,0253 g H_2O.

$C_{28}H_{26}O_2$	Ber.	C 85,3	H 6,6
	Gef.	C 85,0	H 6,9.

Neben einer Hauptreaktion, die wie beim Benzaldehyd und Furfurol zur Zurückbildung von Tetraphenyläthylen führt, spielt sich in diesem Falle also auch eine Reaktion ab, welche der Umsetzung von Triphenylmethylnatrium mit Formaldehyd[1]) entspricht und zu *2,2,3,3-Tetra-phenyl-butan-diol-(1,4)* führt.

$$(C_6H_5)_2:\underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{C}}:(C_6H_5)_2 + 2\,HCHO \longrightarrow (C_6H_5)_2:\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}:(C_6H_5)_2 .$$

11. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Ester.*

Bei der Umsetzung mit Benzoesäuremethylester, die unter prompter Entfärbung der metallorganischen Verbindung sich vollzog, konnten wir als Reaktionsprodukte nur Tetraphenyläthylen und Natriumbenzoat beobachten. Zur Aufklärung des rätselhaften Verschwindens der Methylgruppe aus dem Ester ersetzten wir bei weiteren Versuchen den Methylester durch Benzoesäurephenylester. Dabei ergab sich, daß der Reaktionsverlauf der gleiche war, daß sich aber in diesem Falle der Kohlenwasserstoffrest der Estergruppe isolieren ließ, nämlich als Biphenyl. Die bei der Anwendung von Benzoesäuremethylester demzufolge gebildete geringe Menge von Äthan hatte sich durch ihre Löslichkeit in Äther begreiflicherweise bei den zuerst genannten Versuchen der Beobachtung entzogen. Der allgemeine Ablauf solcher Umsetzungen von Säureestern (natürlich nicht von solchen, die wie Essigester durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms in einer Enolform auftreten können) läßt sich also formulieren:

$$2\,C_6H_5COOR' + (R)_2:\underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{C}}:(R)_2 \longrightarrow (R)_2:C{=}C:(R)_2 + 2\,C_6H_5COONa + R'{-}R' .$$

[1]) Schlenk u. Ochs, B. 49, 610 (1916).

Digitized by Google

Die allgemeine Gültigkeit dieser Annahme bestätigte sich uns bei weiteren Versuchen, die wir mit Ameisensäuremethylester, Oxalsäurediäthylester und Benzoesäurebenzylester anstellten. Wir konnten stets die entsprechenden carbonsauren Salze bzw. deren freie Säuren isolieren, beim genannten Benzylester außerdem das gut charakterisierte Dibenzyl.

12. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Benzoylchlorid (α-Naphtoylchlorid).*

Hatte die Bildung von Biphenyl bei der Einwirkung von Brombenzol auf Dinatrium-tetraphenyläthan insofern nichts Ungewöhnliches an sich, als metallisches Natrium aus Brombenzol in ätherischer Flüssigkeit auch Biphenyl erzeugt und Dinatrium-tetraphenyläthan mit seinem leicht ablösbaren Natrium sich also gewissermaßen wie metallisches Natrium verhält, so war es doch in hohem Maße überraschend, daß die Einwirkung von Benzoylchlorid bzw. α-Naphtoylchlorid formell ganz der Einwirkung von Brombenzol glich, indem nämlich einfach aus diesen Säurechloriden das Halogen herausgerissen wurde und die Säurereste sich paarweise zum entsprechenden 1,2-Diketon vereinigten. Eine solche Reaktion läßt sich nämlich mit metallischem Natrium keineswegs erzwingen und ist besonders deshalb auffällig, weil Wieland, vom Hove und Börner[1]) auf Grund ihrer Versuche mit Acylradikalen zu dem Resultat gekommen sind, daß diese den Hang zur Absättigung durch Polymerisation vermissen lassen. Da wir die Beweiskraft ihrer diesbezüglichen Experimente anerkennen, sehen wir für unseren Fall in der Annahme von Zwischenprodukten von der Formel $R \cdot C\lessdot^{O}_{Na}$ die Erklärung für den scheinbaren Widerspruch. Für den Fall des Benzoylchlorids formuliert sich der Ablauf der von uns ausgeführten Reaktion somit folgendermaßen:

$$(C_6H_5)_2 : C\text{—}C : (C_6H_5)_2 + C_6H_5COCl$$
$$\quad\quad\quad

Beim Versetzen von Dinatrium-tetraphenyläthan in Äther mit Benzoylchlorid trat sofort Aufhellung zu einem tiefen Gelb und Bildung eines flockigen, wasserlöslichen Niederschlages (NaCl) ein. Die gelbe ätherische Lösung hinterließ nach dem Ausschütteln mit Wasser, Trocknen, Abdampfen des Äthers und Abkühlen einen von Flüssigkeit durchsetzten Krystallbrei, der zur Entfernung vorhandenen überschüssigen Benzoylchlorids auf Schamotte gestrichen wurde. Die hinterbleibende feste Substanz war ein Gemisch von gelben und farblosen Krystallen. Die gelbe Substanz konnte von der farblosen (Tetraphenyläthylen) durch Ausziehen mit kaltem Alkohol getrennt werden, in dem sie leichter löslich war. Sie schmolz bei 94° und wurde durch Darstellung des „*Hydrazibenzils*" als *Benzil* identifiziert.

Der Versuch mit *α-Naphtoylchlorid*, dargestellt nach J. v. Braun[1]), wich in seinem Verlauf nur dadurch etwas ab, daß bei der Umsetzung bereits ein Teil des Diketons zusammen mit Natriumchlorid ausfiel. Der gelbe Körper war in Alkohol und Äther sehr schwer, in heißem Benzol ziemlich leicht löslich; er wurde isoliert und gereinigt entweder durch Fällen der konz. benzolischen Lösung mit Alkohol oder durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt nach dem Trocknen in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) 187°. Der ätherische Anteil des Reaktionsgemisches enthielt neben Tetraphenyläthylen nur sehr wenig von der gelben Verbindung.

Analyse der gelben Verbindung:

0,1038 g Subst.: 0,3231 g CO_2, 0, 0417 g H_2O.

$C_{22}H_{14}O_2$	Ber.	C 85,2	H 4,5
	Gef.	C 84,9	H 4,5.

Dieses Analysenergebnis läßt unter Berücksichtigung der bei der Reaktion mit Benzoylchlorid gemachten Erfahrung keinen Zweifel darüber bestehen, daß die Substanz *α,α'-Naphtil* darstellt.[2])

---

[1]) B. 38, 180 (1905).

[2]) Stollé, B. 45, 281 (1912) erhielt beim Erhitzen von Azodinaphtoyl auf 140—150° in geringer Menge einen gelben Körper, der

Digitized by Google

13. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Chlorkohlensäuremethylester.*

Eine Reaktion, welche mit der Umsetzung von Dinatriumtetraphenyläthan mit Brombenzol und ebenso mit Benzoylchlorid in Parallele zu stellen ist, vollzieht sich, wenn man Chlorkohlensäuremethylester auf Dinatrium-tetraphenyläthan einwirken läßt. Wir haben bei dieser Umsetzung als definiertes Produkt nur Tetraphenyläthylen erhalten. Indessen ließ sich aus dem öligen Anteil durch Behandeln mit Natronlauge Oxalat bilden und die vorhandene *Oxalsäure* eindeutig identifizieren.

14. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Phoron.*

Dinatriumtetraphenyläthan in Äther gab beim Versetzen mit Phoron eine gelbe Lösung, welche gelbliche, beim Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit Wasser verschwindende Flocken ausschied. Die durch Natronlauge alkalische, wäßrige Flüssigkeit enthielt kein organisches Reaktionsprodukt. Der Äther hinterließ ein gelbes, nach Phoron riechendes Öl und als krystallisierte Substanz Tetraphenyläthylen. Das gelbe Öl, von dem zur genaueren Untersuchung eine etwas größere Menge dargestellt wurde, wurde sorgsam unter Atmosphärendruck fraktioniert:

1. Fraktion (160—170°), Pfefferminz ähnlich riechende Flüssigkeit,
2. Fraktion (195—200°), Phoron.

Die zweite Fraktion erstarrte beim Einstellen in Kältemischung und wurde durch Überführung in das bei 88° schmelzende Tetrabromid[1]) als Phoron identifiziert. Die erste Fraktion, von der wir nur etwa 0,9 g in Händen hatten, wurde nochmals im Vakuum destilliert. Sie siedete unter 11 mm Druck bei 55—57° und entfärbte Brom nicht.

0,1011 g Subst.: 0,2799 g CO_2, 0,1147 g H_2O.

$C_9H_{16}O$	Ber.	C 76,0	H 12,7
	Gef.	C 75,5	H 12,7.

bei 187° schmolz und dessen Analyse auf α,α'-Naphtil stimmte. Seine Substanz war demnach höchstwahrscheinlich mit unserer Verbindung identisch.

[1]) Claisen, A. 180, 12 (1875).

Digitized by Google

Daß *Diisobutylketon* vorlag, geht nächst der Analyse aus der Beschreibung Nefs[1]) für diese Verbindung hervor (Kp. 164 bis 166°, bei 11 mm 56°).

Der gesamte Reaktionsverlauf ist demnach folgendermaßen zu deuten: ebenso wie mit dem Triphenylmethylnatrium[2]) reagiert Phoron mit dem Dinatrium-tetraphenyläthan in einer Enolform (wir verzichten auf eine Interpretation der diesbezüglich bestehenden Möglichkeiten). Dieses Enol gibt aus unbekannten Gründen seinen Wasserstoff nicht an Tetraphenyläthylen ab, sondern reduziert andere Moleküle Phoron zum entsprechenden gesättigten Keton.

15. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Anilin.*

Bei Zusatz von Anilin zu Dinatriumtetraphenyläthan in Äther trat sofortige Entfärbung ein unter Ausscheidung eines weißlichen, flockigen Niederschlags. Da wir von vornherein vermuteten, daß diese Substanz Natriumanilid, C_6H_5NHNa war, fügten wir eine molekulare Menge Brombenzol hinzu, was Verschwinden des Niederschlages und darauffolgende Ausscheidung eines fast farblosen Pulvers zur Folge hatte. Nach dem Ausschütteln mit Wasser wurde in letzterem Natriumbromid und etwas Anilin gefunden. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung war flüssig. Erst nach längerem Abkühlen krystallisierte aus der wohl durch überschüssiges Anilin verflüssigten Substanz ein Körper in farblosen Nadeln aus, der nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Alkohol oder Chloroform bei 209—210° schmolz und durch Schmelzpunktsmischprobe sowie durch seine charakteristische Krystallform (trimetrische Nadeln) als *Tetraphenyläthan* erwiesen wurde. Der flüssige Anteil des Ätherrückstandes wurde im Vakuum fraktioniert. Dabei ging bei 50—60° unter 23 mm Druck Brombenzol, um 86° Anilin über. Schließlich destillierte zwischen 200 und 220° ein farbloses Öl, das sehr bald in schönen Blättchen erstarrte und dann bei 54° schmolz. Diese Substanz wurde als *Diphenyl-*

[1]) A. 318, 168 (1901); vgl. Skita, B. 41, 2940 (1908).
[2]) Schlenk u. Ochs, B. 49, 613 (1916).

Digitized by Google

amin identifiziert durch die Schwefelsäure-Salpetersäure-reaktion und durch die Bildung der bekannten Doppelverbindung mit Pikrylchlorid[1]), welche aus etwa 70-proc. Alkohol in schönen, roten, bei 65° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Das Diphenylamin war durch Umsetzung des zuerst gebildeten Natriumanilids mit Brombenzol entstanden.

16. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Stickoxyd.*

In das Reaktionsprodukt aus Natrium und 2 g Tetraphenyläthylen wurde unter Eiskühlung und Überleiten von Stickstoff nach Emich[2]) dargestelltes und mit Kalilauge gewaschenes NO eingeleitet. Da das nach Emich entwickelte Stickoxyd zunächst stets etwas Stickoxydul enthält, wurde es erst benutzt, nachdem schon eine Viertelstunde die Gasentwicklung aus der Apparatur im Gange gewesen war. Von der ätherischen Flüssigkeit wurde das Gas quantitativ absorbiert. Allmählich trat Lösung des suspendierten Anteils der natriumorganischen Verbindung und Entfärbung der Flüssigkeit ein, während sich gelbliche Flocken abschieden. Letztere lösten sich beim Ausschütteln mit Wasser. Die alkalisch reagierende wäßrige Schicht gab nach dem Ansäuern und Versetzen mit Jodkaliumlösung beträchtliche Jodausscheidung und in schwach essigsaurer Lösung den typischen, gelbflockigen Niederschlag von Silberhyponitrit. Nitritionen waren in der Lösung nicht vorhanden, da die Ferrosulfatreaktion in verdünnt-schwefelsaurer Lösung negativ ausfiel. Das Vorhandensein von *Hyponitrit*[3]) war demnach eindeutig erwiesen.

Aus der ätherischen Schicht wurde *Tetraphenyläthylen* isoliert.

$$(C_6H_5)_2:\underset{|}{\overset{Na}{C}}—\underset{|}{\overset{Na}{C}}:(C_6H_5)_2 + 2NO \longrightarrow (C_6H_5)_2:C=C:(C_6H_5)_2 + Na_2N_2O_2.$$

[1]) R. Herz, B. 23, 2540 (1890).

[2]) M. 13, 73 (1892).

[3]) Diese Synthese des Salzes ist im Prinzip nichts anderes als die von Weitz und Vollmer, B. 57, 1015 (1924) ausgearbeitete Darstellung durch Einwirkung von Stickoxyd auf „komplexe Metalle", z. B. $Na(NH_3)_x$ oder $Na(Pyridin)_2$.

Digitized by Google

17. *Dinatrium-tetraphenyl-äthan und Schwefeldioxyd.*

Einleiten von reinem, trockenem Schwefeldioxyd führte unter ziemlich beträchtlicher Erwärmung zu glatter Entfärbung der Lösung unter Ausscheidung stahlgrauer Flocken, die beim Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit Wasser sofort verschwanden. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb *Tetraphenyläthan*; in der wäßrigen Schicht waren neben Natriumionen nur Sulfit- und Sulfationen nachzuweisen.

Bei der Wiederholung des Versuches wollten wir unter Vermeidung der Behandlung mit Wasser das obengenannte graue Produkt isolieren. Der Körper wurde indessen auf dem Filter an der Luft unter Erwärmung schnell heller und schließlich farblos und gab dann wiederum an Wasser Sulfit- und Sulfationen ab, während Tetraphenyläthan hinterblieb. Der für uns wahrscheinlichsten Auffassung, daß der Reaktionsverlauf entsprechend der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2:\underset{\displaystyle Na}{\overset{|}{C}}—\underset{\displaystyle Na}{\overset{|}{C}}:(C_6H_5)_2 + 2SO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2:\underset{\displaystyle SO_2Na}{\overset{|}{C}}———\underset{\displaystyle SO_2Na}{\overset{|}{C}}:(C_6H_5)_2$$

zum sym. tetra-phenyl-äthan-di-sulfinsauren Natrium führt, scheint die Tatsache zu widersprechen, daß triphenylmethylsulfinsaures Natrium[1]) und ebenso einige von Rosenheim und Singer[2]) aus Grignardverbindungen dargestellte sulfinsaure Salze ganz ordentliche Beständigkeit besitzen. Dieser Umstand verliert seine Bedeutung aber, wenn man sich daran erinnert, daß sym. Dichlortetraphenyläthan eine ziemlich labile Verbindung und das entsprechende Dibromderivat überhaupt nicht existenzfähig ist.

Verschiedenartige Umsetzungen mit Dinatrium-tetraphenylbutan.

Als bequemste Darstellungsmethode für das *Diphenyl-methylcarbinol* und das daraus zu gewinnende as. Diphenyläthylen empfehlen wir folgende[3]):

---

[1]) Schlenk u. Ochs, B. 49, 613 (1916).

[2]) B. 37, 2152 (1904).

[3]) Vgl. G. Stadnikoff, C. 1916 (2), 388 sowie R. Anschütz u. A. Hilbert, B. 54, 1856 (1921).

Digitized by Google

Man läßt zu einer aus 55 g Magnesium und 236 ccm Brombenzol in einem Liter Äther bereiteten Grignardlösung 100 ccm Essigester (gereinigt durch Schütteln mit gesättigter Natriumchloridlösung, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation über Chlorcalcium), mit 100 ccm Äther verdünnt, zutropfen, erhitzt trotz der gleich anfänglich in lebhafter Reaktion eingetretenen starken Ausscheidung noch 1 Stunde am Wasserbad, läßt über Nacht stehen, zersetzt dann die inzwischen völlig erstarrte Masse vorsichtig mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und reinigt das so erhaltene Carbinol durch Krystallisation aus Petroläther (40—60°). Schmelzp. 81°. Ausbeute 145 g.

Die Überführung in das as. Diphenyläthylen kann entweder nach einer Vorschrift von Klages[1]) geschehen oder schneller dadurch, daß man das Carbinol in Eisessig löst und mit einigen ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach einstündigem Erhitzen am Wasserbad gießt man in Wasser, äthert zweimal aus, entsäuert, trocknet mit Natriumsulfat und fraktioniert. $Kp._{13}$ 135—136°. Ausbeute gut.

Bezüglich längeren Aufbewahrens der Substanz ist zu bemerken, daß die flüssige Verbindung, besonders in farblosen Flaschen, allmählich infolge von Autoxydation[2]) Trioxymethylen abscheidet. Die trübe Flüssigkeit muß dann vor der Verwendung frisch destilliert werden, doch verschwindet der Geruch nach Formaldehyd auch dann nicht völlig.

Beim Schütteln der ätherischen Lösung von as. Diphenyläthylen mit Natrium tritt gewöhnlich vorübergehende Blaufärbung und dann erst die endgültige Braunfärbung auf. Jedenfalls ist die erstere Färbung auf Vorhandensein von durch Autoxydation entstandenen Spuren Benzophenon (Ketylbildung) zurückzuführen; denn bei Verwendung eines ganz frischen Präparats wird sie nicht beobachtet.

Bei Anwendung von 3 g as. Diphenyläthylen und etwa 250 ccm Äther bleibt das natriumorganische Produkt in der Regel ganz in (übersättigter) Lösung. Mitunter aber fällt das Additionsprodukt als ziegelrotes Pulver aus; einmal wurden prachtvolle Krystalle mit grünem Oberflächenglanz erhalten. Für die im folgenden beschriebenen Versuche kam stets die Lösung von aus 3 g as. Diphenyläthylen erhaltenem *1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetra-phenyl-butan* zur Anwendung.

---

[1]) B. 35, 2646 (1902).

[2]) Vgl. Klages u. Heilmann, B. 37, 1449 (1904) und Staudinger, B. 58, 1075 (1925).

Digitized by Google

18. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Benzaldehyd.*

Beim Versetzen der Lösung mit 2 g (ber. 1,8 g) im Kohlendioxydstrom frisch destilliertem Benzaldehyd trat Gelbfärbung ein. Nach dem Ausschütteln mit Wasser schied die abgetrennte wäßrige Schicht beim Ansäuern etwas Benzoesäure aus. Die ätherische Schicht lieferte beim Abdampfen seidenglänzende, verfilzte Nadelbüschel; der beim Erkalten entstandene Krystallbrei wurde abgesaugt. Das Produkt ist außerordentlich krystallisationsfähig und läßt sich aus Alkohol, Methylalkohol und Äther umkrystallisieren, am schönsten und vollständigsten aus Eisessig. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen sintert die Substanz bei 176° und verändert sich dann nicht mehr, bis sie ganz scharf und klar bei 212° schmilzt. Sie wurde 3 Stunden in der Trockenpistole (Xylol als Heizflüssigkeit) zur Analyse getrocknet. Die Analyse erwies, daß das erwartete *1,2,2,5,5,6-Hexa-phenylhexan-di-ol-(1,6)*

$$(C_6H_5)_2 : \overset{\cdot}{C}—CH_2—CH_2—\overset{\cdot}{C}(C_6H_5)_2$$
$$HOCH.C_6H_5 \quad H_5C_6HCOH$$

vorlag.

0,1065 g Subst.: 0,3421 g CO_2; 0,0651 g H_2O.

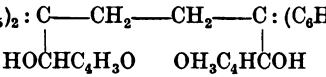
$C_{42}H_{38}O_2$	Ber.	C 87,8	H 6,6
	Gef.	C 87,6	H 6,8.

19. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Furfurol.*

Beim Versetzen unserer Lösung mit 2,5 g (ber. 1,6 g) Furfurol wurde sie rot, beim Stehen über Nacht schied sich ein scharlachroter Körper aus, der nach unseren Beobachtungen über sein Verhalten nur ein kompliziertes Kondensationsprodukt des Furfurols sein kann. Das uns interessierende eigentliche Reaktionsprodukt jedoch war im Äther geblieben. Dieser wurde beim Ausschütteln mit Wasser hellgelb und hinterließ ein rötlichgelbes, ziemlich leichtflüssiges Öl, das bei zwölfstündigem Stehen Krystalle abzuscheiden begann. Die Krystallisation wurde durch Verreiben mit etwas Methylalkohol zu Ende geführt und der abgesaugte Körper aus viel Methylalkohol umkrystallisiert. Schweres, gut absitzendes Krystallpulver. Schmelzp. 212—213° (schwach gelblichrote Schmelze).

Digitized by Google

Die Analyse ergab das Vorliegen von *1,6-Di-furyl-2,2,5,5-tetraphenyl-hexan-diol-(1,6)*

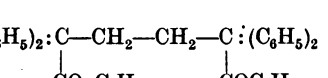


0,0786 g Subst.: 0,2374 g CO_2, 0,0395 g H_2O.

$C_{38}H_{34}O_4$	Ber.	C 82,3	H 6,1
	Gef.	C 82,4	H 5,6.

20. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Benzoesäurephenylester.*

Die Lösung der natriumorganischen Verbindung wurde mit 3,5 (ber. 3,3) g Benzoesäure-phenylester versetzt. Die Flüssigkeit wurde hellrot. Es fielen zunächst weiße Flocken und nach einiger Zeit in großer Menge prachtvoll irisierende Krystalle aus. Die hellrote Färbung, wohl herrührend von der Einwirkung von etwas freiem Natriummetall auf den Ester, verschwand beim Zugeben einiger Tropfen Alkohol. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser ausgeschüttelt und das Ungelöste nach dem Abfiltrieren auf Ton getrocknet und später zusammen mit dem im Äther enthaltenen Produkt verarbeitet. Beim Eindampfen hinterließ die ätherische Schicht neben einer ganz kleinen Menge des krystallisierten Körpers nur etwas gelbes Öl, das unreiner Benzoesäurephenylester war. Das feste Reaktionsprodukt wurde durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig bereits in glitzernden Nadeln analysenrein erhalten. Schmelzp. 195—196°. Die zur Analyse drei Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknete Verbindung erwies sich als *1,4-Dibenzoyl-1,1,4,4-tetraphenylbutan*



0,1442 g, 0,1759 g Subst.: 0,4667 g, 0,5689 g CO_2 und 0,0771 g, 0,0927 g H_2O.

$C_{42}H_{34}O_2$	Ber.	C 88,4	H 6,0
	Gef.	„ 88,3, 88,2	„ 6,0, 5,9.

0,0807 g Substanz lieferten in 11,80 g Benzol eine Depression von 0,062°. Ber. 570. Gef. 562.

Digitized by Google

21. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Benzoylchlorid.*

Wesentlich anders verlief die Reaktion mit Benzoylchlorid (angewendet 3 g statt ber. 2,3 g). Die Flüssigkeit wurde unter Abscheidung weißer Flocken (NaCl) hellgelb. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein fester Körper neben einem gelblichen, nach Benzoylchlorid riechenden Öl. Die Substanz wurde mit eiskaltem Äther verrieben, wobei der feste Körper als wenig löslich zurückblieb. Zur Entfernung vorhandenen Benzoylchlorids wurde die ätherische Flüssigkeit mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Geruches nach der genannten Verbindung geschüttelt, dann mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Der Rückstand blieb 10 Stunden lang mit wenig Alkohol stehen und wurde nach dem Abgießen desselben kräftig mit Eisessig verrieben. Die nunmehr krystallin gewordene Substanz ließ sich durch Lösen in ziemlich viel heißem Ligroin (120—130°) und darauffolgendes Abkühlen mit Kältemischung in einer Menge rein erhalten, die etwa 10 Proc. des nachher zu beschreibenden, von Anfang an krystallisiert erhaltenen Körpers betrug. Schmelzp. 179°. Die Substanz wurde zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) getrocknet und erwies sich als *1,2,2,5,5-Penta-phenyl-1-oxy-cyclopentan.*

0,0714 g Subst.: 0,2361 g CO_2, 0,0440 g H_2O.

$C_{35}H_{30}O$	Ber.	C 90,1	H 6,4
	Gef.	„ 90,2	„ 6,9.

0,0392 g Substanz lieferten in 12,76 g Benzol eine Depression von 0,034°. Ber. 466. Gef. 461.

Der erstgenannte, feste Körper war in Äther fast unlöslich, in Benzol und Nitrobenzol in der Hitze löslich, in der Kälte ziemlich schwer löslich; er ließ sich sehr gut umkrystallisieren aus Eisessig und schmolz dann bei 240°. Die Resultate der Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung ließen die Verbindung erkennen als isomer mit der in Versuch 20 genannten Verbindung $C_{42}H_{34}O_2$.

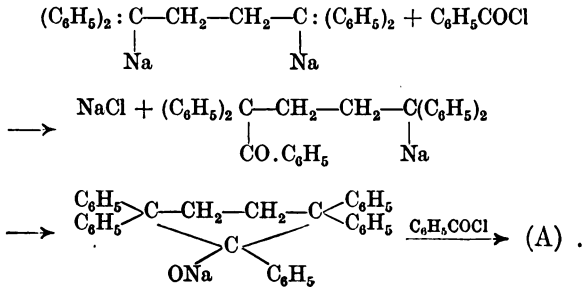
0,0953 g, 0,0807 g Subst.: 0,3078 g, 0,2619 g CO_2 und 0,0520 g, 0,0437 g H_2O.

$C_{42}H_{34}O_2$	Ber.	C 88,4		H 6,0	
	Gef.	„ 88,1,	88,5	„ 6,1,	6,1.

Digitized by Google

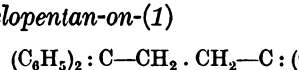
0,0416 g Substanz lieferten in 14,56 g Benzol eine Depression von 0,027°. Ber. 570. Gef. 540.

Die Verbindung ist zweifellos als *Benzoylverbindung* (A) des *Pentaphenyl-cyclopentanols* aufzufassen, entstanden durch Einwirkung überschüssigen Benzoylchlorids auf die Natriumverbindung des Carbinols.



22. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Phosgen.*

Beim Zugeben von 5 g 20-proc. toluolischer Phosgenlösung zur natriumorganischen Verbindung wurde die Reaktionsflüssigkeit hellgelb. Die normale Aufarbeitung lieferte eine konzentrierte toluolische Lösung des Reaktionsproduktes, aus der nach einigem Stehen in Eis eine reichliche Krystallabscheidung erfolgte. Die Krystalle wurden abgesaugt; aus dem Öl ließ sich nichts Definiertes mehr isolieren. Die feste Substanz, die sich als in Aceton leicht löslich, in Petroläther unlöslich erwies, wurde durch einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin (120—130°) oder in geringerer Ausbeute auch aus Benzol rein in Form eines farblosen, schweren Krystallpulvers vom Schmelzp. 176° erhalten. Sie erwies sich als *2,2,5,5-Tetraphenyl-cyclopentan-on-(1)*



0,0848 g Subst.: 0,2783 g CO_2, 0,0453 g H_2O.

$C_{29}H_{24}O$	Ber.	C 89,7	H 6,2
	Gef.	„ 89,5	„ 6,0.

0,0512 g Substanz lieferten in 14,71 g Benzol eine Depression von 0,047°. Ber. 388. Gef. 378.

Digitized by Google

23. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Phoron.*

Bei Zusatz von 2,3 g Phoron entstand eine gelbrote Lösung, die beim Abdampfen ein stark nach Phoron riechendes, rotgelbes Öl hinterließ. Da es nicht gelang, den Körper durch Verreiben mit den üblichen Krystallisationsmitteln krystallisiert zu erhalten, wurde das Öl im Vakuum fraktioniert. Durch Erhitzen auf eine Badtemperatur von 150° bei 10 mm Druck wurde zuerst Phoron herausdestilliert (Identifizierung wie bei Versuch 14). Beim Erhitzen auf etwa 250° Badtemperatur wurde weiter als Destillat ein bräunliches, sehr zähes Öl erhalten, das, in heißem Methylalkohol oder Ligroin gelöst, nach wenigen Minuten gut ausgebildete Krystalle lieferte. Diese wurden nach dem Absaugen mit Petroläther gewaschen, in welchem sie ganz unlöslich waren. Sie schmolzen dann scharf bei 121—122°. Die Substanz erwies sich als *1,1,4,4-Tetra-phenyl-butan.*[1])

0,1143 g Subst.: 0,3894 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.

$C_{28}H_{26}$	Ber.	C 92,8	H 7,2
	Gef.	„ 92,9	„ 7,4.

Das Phoron reagiert somit hier ganz wie mit Triphenylmethylnatrium in einer Enolform, vielleicht $(CH_3)_2: C{=}CH \cdot C(OH){=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$.

24. *Dinatrium-tetraphenyl-butan und Nitrosylchlorid.*

Beim Zugeben einer benzolischen Lösung von 1,1 g Nitrosylchlorid wurde die Flüssigkeit gelbbraun unter Abscheidung von Flocken und unter so starker Erwärmung, daß der Äther ins Sieden geriet. Entwicklung von Stickoxyd wurde dabei nicht beobachtet. Erhalten wurde bei der Aufarbeitung ein braunes Öl, das beim längeren Verreiben mit Methylalkohol einen halbfesten Teig lieferte. Dieser wurde durch kurzes Behandeln mit Eisessig ganz fest und bildete nach dem Absaugen und Waschen mit reichlich Methylalkohol ein schwach gelbliches, bei 195° schmelzendes Krystallpulver. Während beim Umkrystallisieren aus Eisessig der Schmelzpunkt nicht stieg, vielmehr auf 190—191° sank und unscharf

[1]) Vgl. Valeur, Bl. [3] 29, 688 (1903) und Schlenk, B. 47, 478 (1924).

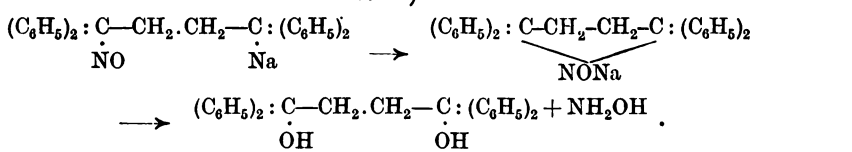
Digitized by Google

wurde, ließ sich aus Aceton die Substanz schön krystallisiert erhalten und zeigte dann nach dem Trocknen in der Trockenpistole bei 100° den Schmelzp. 204°. Das merkwürdige Verhalten gegen Eisessig erklärte sich nachträglich durch innere Anhydrisierung der Verbindung, die wir als *1,1,4,4-Tetraphenyl-butan-diol-(1,4)* erkannten.

0,1061 g Subst.: 0,3342 g CO_2, 0,0607 g H_2O.

$C_{30}H_{28}O_2$	Ber.	C 86,1	H 6,2
	Gef.	„ 85,9	„ 6,4.

Die Verbindung ist bereits wiederholt in der Literatur beschrieben.[1]) Das Auftreten eines Diols als Reaktionsprodukt zwischen Nitrosylchlorid und Dinatriumtetraphenylbutan läßt sich natürlich nur erklären durch die Annahme nachträglicher Hydrolyse eines recht labilen primären Produktes. Die Bildungsweise, die uns den Tatsachen am besten gerecht zu werden scheint, ist in folgenden Formeln angedeutet (vgl. dazu das Reaktionsschema S. 29):



Kapitel 2. Systematische Untersuchungen über Alkali-Addition an Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Zur Zeit der ersten Veröffentlichung über Alkalimetalladdition an C,C-Doppelbindungen waren wir der Meinung, daß das damals bearbeitete Material bereits ausreiche, die Verhältnisse klar zu übersehen und gegebenenfalls auch einigermaßen sichere Voraussagen über derartige Reaktionsverläufe bei neuen Objekten machen zu können. Inzwischen hat aber unsere ausgedehntere Bearbeitung des ganzen Gebietes erkennen lassen, daß diese Meinung ein wenig zu optimistisch war und daß doch eine Untersuchung in breiterem Rahmen für die Beurteilung mancher zutage tretender Fragen

[1]) Acree, Am. **33**, 191 (1905); Houben u. Hahn, B. **41**, 1582 (1908); Dilthey u. Last, B. **37**, 2641 (1904); Valeur, Bl. [3] **29**, 683 (1903).

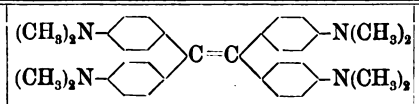
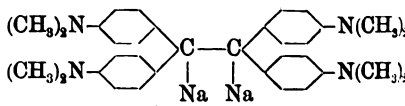
Digitized by Google

sich als notwendig erwies. Über die diesbezüglichen Arbeiten soll, soweit es sich nicht um ganz neuartige Fälle handelt oder um solche von speziell stereochemischem Interesse, in vorliegendem Kapitel 2 Mitteilungen gemacht werden.

Zum Zweck einer besonders einfachen Orientierung des Lesers über die Gegenstände, mit welchen sich dieses Kapitel befaßt, sei wieder eine tabellarische Zusammenstellung der ausgeführten Reaktionen an die Spitze gestellt.

Tabelle 3A.

Additionen an einfache C, C-Doppelbindungen.

Versuch Nr.	Die Einwirkung von Natrium auf	liefert
1		
2	$(C_6H_5.C_6H_4)_2:C=CH_2$	$(C_6H_5.C_6H_4)_2:C(Na)-CH_2-CH_2-C(Na):(C_6H_4.C_6H_5)_2$
3	$(C_6H_5)_2:C=C<^{H}_{C_6H_5}$	$(C_6H_5)_2:C(Na)-C(Na)<^{H}_{C_6H_5}$
4	$(C_6H_5)_2:C=C<^{CH_3}_{C_6H_5}$	$(C_6H_5)_2:C(Na)-C(Na)<^{CH_3}_{C_6H_5}$
5	$(C_6H_5)_2:C=C<^{H}_{CH_3}$	keine Reaktion
6	$(C_6H_5)_2:C=C:(CH_3)_2$	keine Reaktion
7	$C_6H_5(H)>C=C:(CH_3)_2$	keine Reaktion
8	$C_6H_5(CH_3)>C=C:(CH_3)_2$	keine Reaktion
9	$(C_6H_5)_2:C=C:(CH_2.C_6H_5)_2$	keine Reaktion
10	$(C_6H_5)_2:C=C<^{H}_{CH_2.C_6H_5}$	$(C_6H_5)_2(Na)C-CH=CH.C_6H_5$ (Substitution!)
11	$(C_6H_5)_2:C=CH-CH:(C_6H_5)_2$	komplizierte Reaktionen
12	$(C_6H_5)_2:C=C<^{C_6H_5}_{CN}$	$(C_6H_5)_2:C(Na)-C(Na)<^{C_6H_5}_{CN}$

Digitized by Google

A.

Während bei den Versuchen A 1 bis A 4 die Reaktionen ganz die von uns erwarteten Verläufe im Sinne von Schema I und II des Kapitels 1 genommen haben, so daß außer der Versuchsbeschreibung eine besondere Besprechung an dieser Stelle nicht notwendig ist, erfordern die Reaktionsverläufe der übrigen angeführten Fälle eine kurze Interpretation. Als überraschend muß zunächst bezeichnet werden, daß die Verbindungen

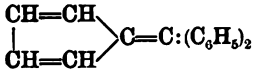
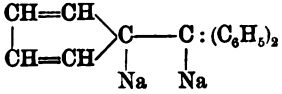
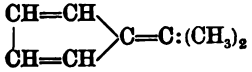
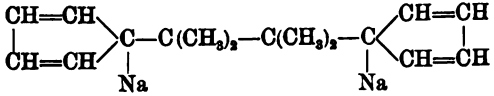
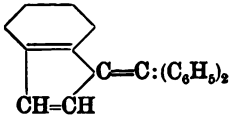
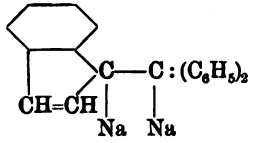
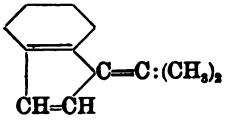
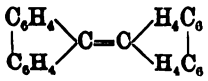
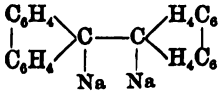
1-Methyl-2,2-di-phenyl-äthylen,
1,1-Di-methyl-2,2-di-phenyl-äthylen,
1,1-Di-methyl-2-phenyl-äthylen,
1,1,2-Tri-methyl-2-phenyl-äthylen und
1,1-Di-benzyl-2,2-di-phenyl-äthylen

sich gegenüber Natrium völlig reaktionslos erwiesen haben. Für dieses ganz unerwartete Verhalten sehen wir eine Erklärung nur in der Annahme, daß bei den angeführten Kohlenwasserstoffen die ihnen allgemein zugeschriebenen und auch in den Formelbildern der Tabelle wiedergegebenen Konstitutionsformeln in bezug auf die Lage der Doppelbindung unrichtig sind. Denn in allen eindeutigen Fällen (Tetraphenyläthylen, as. Diphenyläthylen, Triphenyläthylen, Triphenylmethyläthylen, Triphenylacrylsäurenitril, Diphenylfulven usw.) haben wir durchweg die Erfahrung gemacht, daß die Belastung eines Äthylen-Kohlenstoffatoms mit 2 Phenylgruppen dieses Atom zur Alkalimetalladdition ganz besonders befähigt macht, und so wäre hier nicht zu verstehen, weshalb gerade in obigen Fällen jegliche Addition von Natrium ausbleibt. Schreibt man dagegen obigen Verbindungen isomere Formeln, z. B. I (S. 36) zu, so können wir von solchen Kohlenwasserstoffen von vornherein keine Alkaliaddition erwarten, da ja keines ihrer ungesättigten Kohlenstoffatome mit einem Phenyl verbunden ist. Bestärkt werden wir in unserer Auffassung durch die Erfahrung, welche wir bei der Einwirkung von Natrium auf 1,1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen gemacht haben (A 10). Bei dieser Verbindung erfolgt nämlich nicht etwa Addition an die Doppelbindung, sondern Substitution eines Wasserstoff-

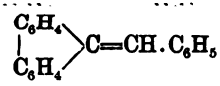
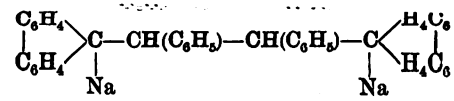
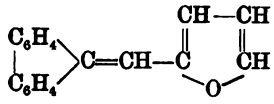
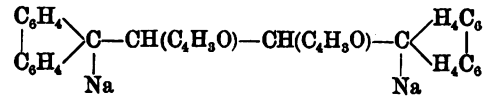
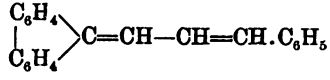
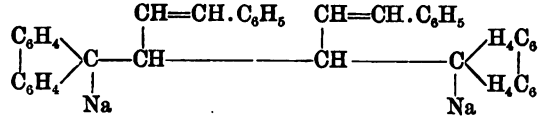
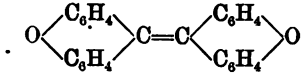
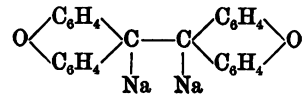
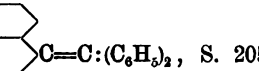
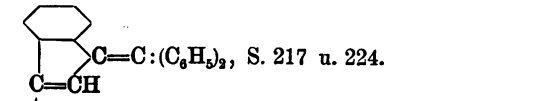
Digitized by Google

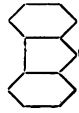
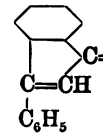
Tabelle 3B.

Additionen an gekreuzt-konjugierte Doppelbindungen.[1])

Versuch Nr.	Die Einwirkung von Natrium auf	liefert
1		
2		
3		
4		Polymerisation (ohne Addition)
5		

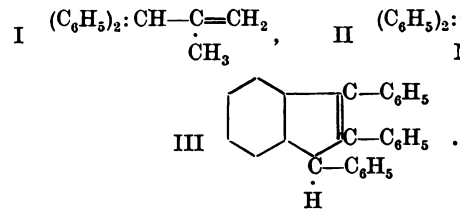
Digitized by Google

6		
7		
8		
9		
10	$(C_6H_5.CH{=}CH)_2{:}C{=}C{:}(C_6H_5)_2$	$(C_6H_5.CH{=}CH)_2{:}C(Na){-}C(Na){:}(C_6H_5)_2$
11	$(C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH)_2{:}C{=}C{:}(C_6H_5)_2$	$(C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}CH)_2{:}C(Na){-}C(Na){:}(C_6H_5)_2$
12		

[1]) Vgl. auch  S. 205 u. 212 und  S. 217 u. 224.

Digitized by Google

atoms unter Bildung einer Verbindung, welcher wir die Konstitution II zuschreiben müssen, und die bei der Hydrolyse mit Wasser das Ausgangsmaterial unverändert zurückliefert. Für solche Substitution an einem Kohlenwasserstoff gemäß II können wir als Analogiefall das Verhalten von Natrium gegen *1,2,3-Tri-phenyl-inden* (III)



heranziehen. Obwohl diese Verbindung nämlich durch ihre mit drei Phenylgruppen belastete Doppelbindung $\Delta^{2,3}$ zur Addition von Natrium recht gut befähigt erscheint, vollzieht sich doch, und zwar in recht glatter Reaktion, an Stelle solcher Addition eine Wasserstoffsubstitution in 1-Stellung (näheres auf S. 254 u. 259). Einen Analogiefall mit dem Diphenylbenzyläthylen unserer Formulierung sehen wir hier insofern, als auch hier Wasserstoff an dem Kohlenstoffatom substituiert wird, welches mit zwei Benzolkernen und einer phenylsubstituierten Vinylgruppe verbunden ist.

Wir haben schließlich eine Beobachtung machen können, die unsere — an sich recht wahrscheinliche — Hypothese zur Gewißheit erhärtet. Vom 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen, das, wie erwähnt, mit Natrium überhaupt nicht zur Reaktion zu bringen ist, stellten wir fest, daß es beim Schütteln mit Lithiumschnitzeln in außerordentlich langsamer Reaktion eine braune alkaliorganische Verbindung liefert. Da erfahrungsgemäß die Alkalimetalladditionen an Doppelbindungen in duzierte Reaktionen sind, d. h., wenn sie erst einmal an einer Stelle des Reaktionsgemisches eingesetzt haben, außerordentlich schnell zu Ende gehen, schien uns das beobachtete Verhalten des Kohlenwasserstoffs, wie im Falle des Di-phenylbenzyl-äthylens, auf eine Substitution hinzudeuten, die ihrerseits nur mit der Formel I vereinbar ist. Dieser Schluß wurde durch den Verlauf der Umsetzung der braunen Lösung mit

Digitized by Google

Phenylsenföl aufs beste gestützt. Wir erhielten nämlich eine Verbindung, die nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 1 Mol. Senföl zusammengesetzt war und nur die Formel eines *Thioanilids* der *Di-phenyl-2-propenyl-essigsäure* (IV, H statt Li) besitzen konnte. Die Entstehung eines solchen Körpers aber kann nur durch das nachfolgende Reaktionsschema erklärt werden:

$$(C_6H_5)_2:\underset{\text{Li}}{\overset{\cdot}{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\cdot}{C}}=CH_2 \longrightarrow \text{IV} \quad (C_6H_5):\underset{\text{SCNLi}.C_6H_5}{\overset{\cdot}{C}}-C(CH_3):CH_2 .$$

Eine Durchsicht der Literatur in bezug auf chemische Reaktionen der von uns neuartig formulierten Äthylene führte uns zu keinem Fall, der irgend etwas gegen unsere Annahme aussagen könnte. Wir finden sogar, daß der kürzlich von Meisenheimer[1]) festgestellte Reaktionsverlauf zwischen *1,1,2-Triphenyl-2-methyl-äthylen* und Brom (1) durch die von uns gemachte Konstitutionsannahme (2)

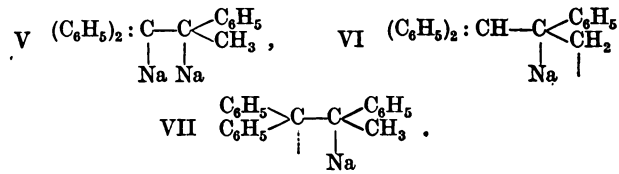
$$1)\quad (C_6H_5)_2:C=C\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + Br_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2:C=C\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2Br\end{matrix} + HBr ,$$

$$2)\quad (C_6H_5)_2:CH-C\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2\end{matrix} + Br_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2:CH-CBr\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2Br\end{matrix} .$$

einfacher und überzeugender erklärt wird, als durch die keineswegs gewöhnlichen Spekulationen, zu welchen Meisenheimer unter Zugrundelegung der Formel unter 1. gezwungen war. Die einzige Tatsache, welche in uns einiges Bedenken gegen unsere Formulierung entstehen ließ, war der Umstand, daß nach unserer eigenen Beobachtung (A 4) das Triphenylmethyläthylen gegen Natrium sich so verhielt, wie man es von ihm bei Annahme der älteren Formulierung erwarten müßte, indem es nämlich mit Natrium sich in V verwandelte. Wir finden indessen, daß dieser Einwand nichts besagt, da man den Reaktionsverlauf ohne starke Willkür folgendermaßen deuten kann: Es wird zunächst Natrium an das in 2-Stellung befindliche Kohlenstoffatom addiert, worauf eine Umlagerung des intermediär gebildeten freien Radikals VI in VII

[1]) A. **456**, 126 (1927).

Digitized by Google



und darauf normale Absättigung durch Aufnahme eines zweiten Natriumatoms stattfindet.

Bezüglich des *Triphenyl-acrylsäure-nitrils* (A 12) ist folgendes zu bemerken: Nitrile, welche auf Grund ihrer Konstitution im Sinne des Schemas

$$\underset{\text{Form I}}{R.CH_2.C{\equiv}N} \rightleftharpoons \underset{\text{Form II}}{R.CH{=}C{=}NH}$$

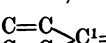
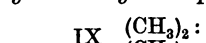
tautomer reagieren können, verhalten sich gegen Alkalimetall entsprechend der Form II, indem sie den Imidowasserstoff gegen Alkali austauschen. Aromatische Nitrile wie Benzonitril erleiden Polymerisations- bzw. Kondensationsreaktionen. Beim Triphenylacrylsäurenitril dagegen tritt die Additionsfähigkeit der Äthylendoppelbindung gegenüber der Wirksamkeit der Nitrilgruppe so sehr in den Vordergrund, daß normale Natriumaddition an die Doppelbindung sich vollzieht, ohne daß die Einwirkung der Nitrilgruppe die Reaktion kompliziert.

In die Gruppe der hier zu besprechenden Reaktionen gehört auch die Umsetzung von *1,1,3,3-Tetra-phenyl-propylen*-(1) mit Alkalimetall (A 11). Mit Natriumpulver reagiert Tetraphenylpropylen in ätherischer Lösung auffallend träge. Erst nach 2 Monate langem Schütteln war merkliche, aber keineswegs vollständige Reaktion eingetreten. Nachdem wir zu einem späteren Zeitpunkt festgestellt hatten, daß metallisches Lithium nicht selten in den Fällen, wo ein Kohlenwasserstoff mit Natrium nur sehr träge reagiert, viel rascher zur Bildung alkaliorganischer Produkte führt, nahmen wir Versuche über Lithiumaddition an Tetraphenylpropylen vor. Es ergab sich, daß hier sehr komplizierte Vorgänge sich vollziehen. Da wir trotz vieler mühsamer Versuche einen klaren Einblick in die Verläufe aller sich hier abspielenden Reaktionen nicht gewinnen konnten, beschränken wir unsere Mitteilungen auf die Feststellungen, welche im Versuchsteil (A 11) gemacht werden.

Digitized by Google

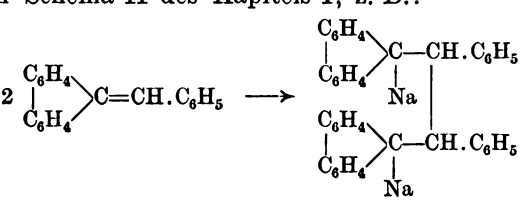
B.

Unsere Untersuchungen über Metalladdition an Fulvenkohlenwasserstoffe (eigentliche Fulvene und sog. offene Fulvene) führten zu Resultaten, welche klarer und einfacher waren, als auf Grund des Vorhandenseins von mehreren Doppelbindungen in diesen gekreuzt-konjugierten Systemen zu erwarten war. Vor allem zeigte sich, daß stets das Kohlenstoffatom, welches im Fulvenskelett (VIII) als C^1 bezeichnet ist, zur Alkalimetallaufnahme ganz außerordentlich geneigt ist. Dies gilt in etwa gleichem Maße für die offenen wie die geschlossenen Fulvene und trat besonders deutlich in dem Verhalten von *1,7-Dimethyl-4-methylen-heptadien-(2,5)* (IX)

VIII  , IX  .

zutage (B 12). Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich nämlich als für Natriumaddition durchaus geeignet, was deshalb Interesse besitzt, weil es der einzige bis jetzt beobachtete Fall ist, in welchem eine rein aliphatische Verbindung Alkalimetall addiert.

Für das Verhalten von C^2 gegen Natrium dagegen ist bestimmend die Natur der Gruppen, welche mit diesem Atom verbunden sind. Trägt es zwei Arylgruppen, so addiert es auch hier Natrium; trägt es dagegen nur eine Arylgruppe oder Alkylgruppen, so reagiert der Kohlenwasserstoff nach Schema II des Kapitels 1, z. B.:



Was den hier als Beispiel formulierten Fall anlangt, der in Analogie steht mit dem Verhalten von Furfuryliden-fluoren und Cinnamyliden-fluoren (B 7 und B 8), so bemerken wir dazu noch folgendes: Es ist auffallend, daß hier C^2 nicht ebenfalls Natrium addiert, da doch die Gruppe $C_6H_5 \cdot CH =$ in anderen Fällen (Stilben, Triphenyläthylen) additionsfähig ist. Etwas Bestimmtes über die Gründe dafür läßt sich wohl

Digitized by Google

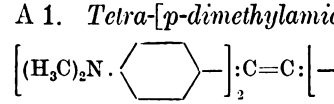
nicht aussagen. Wir haben den Eindruck, daß zur Aufnahme von Alkalimetall an den *beiden* Äthylen-Kohlenstoffatomen (im Gegensatz zu der von Kondensation begleiteten halbseitigen Addition) annähernd gleiche Reaktionsgeschwindigkeit für C^1 und C^2 Voraussetzung ist. Die Addition an C^1 bei den Fulvenen aber eilt der an C^2 ungewöhnlich stark voran.

Eine praktisch recht wichtige Tatsache tritt bei unseren Untersuchungen über die Fulvene besonders klar in Erscheinung, nämlich der Umstand, daß mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe in nahezu allen Fällen höchstens zwei Natriumatome pro Molekül aufnehmen und ihre weiteren Doppelbindungen, selbst wenn solche durch ihre Lage zur Natriumaddition durchaus geeignet erscheinen, dann gewissermaßen maskiert sind. (Beispiele hierzu B 8, B 10 und B 11). Diese Aussage können wir noch durch die Feststellung erweitern, daß auch substituierender Eintritt von Alkalimetall in ein ungesättigtes Molekül an sich additionsfähige Doppelbindungen dieses Moleküls ihrer Additionsfähigkeit beraubt, eine Erfahrung, welche auch Ziegler in seiner Arbeit[1]) „Über Tetraarylallylradikale und ihre Derivate" gemacht hat. Ein einziger Ausnahmefall wurde bei unseren ausgedehnten Untersuchungen konstatiert. Es war das der Fall des 9,9'-Bianthryls (und ebenso des 10,10'-Di-phenyl-9,9'-bianthryls), bei welchem 4 Atome Natrium addiert werden, worüber auf S. 166 berichtet wird.

Versuchsteil.

Additionen an einfache Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen.

A 1. *Tetra-[p-dimethylamido-phenyl]-äthylen*



Darstellung nach Gattermann.[2]) Die Addition verläuft sehr rasch; Blaugrünfärbung des Äthers; Ausscheidung eines undeutlich krystallinen, blaugrünen Pulvers.

---

[1]) A. **434**, 53 (1923). [2]) B. **28**, 2874 (1895).

Digitized by Google

Beim Versetzen mit Alkohol bildete sich ein weißes Krystallpulver, während nur ein geringer Teil des Reaktionsproduktes gelöst blieb. Umkrystallisieren aus Alkohol führte zu mikroskopisch feinen, aus nicht zu wenig Benzol zu besser ausgebildeten Nadeln vom Schmelzp. 334° (unter vorausgehender Schwarzfärbung). Löslich in verdünnten Säuren. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Fischl[1]) beschriebenen sym. *Tetra-[p-dimethylamido-phenyl]-äthan.*

0,1018 g Subst.: 0,3001 g CO_2, 0,0755 g H_2O.

$C_{34}H_{42}N_4$	Ber.	C 80,6	H 8,3
	Gef.	C 80,4	„ 8,3.

0,0992 g Substanz lieferten in 14,27 g Nitrobenzol ($k = 7{,}2$[2]), eine Depression von 0,100°.

$C_{34}H_{42}N_4$	Ber.	506	Gef. 500.

Beim Einleiten von CO_2 in die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes schieden sich hellgelbe Flocken aus, die sich in Wasser mit tief dunkelblauer Farbe lösten. Beim Ansäuern Entfärbung, ohne daß eine Fällung stattfand, was auf innere Salzbildung zurückzuführen ist. Da sich die freie Säure nicht isolieren ließ, wurde das Natriumsalz, wie es durch Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes erhalten wird, mit Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen. Schwachgelbes Pulver, das auch bei 300° noch unverändert war und sich erst bei sehr hoher Temperatur unter Bildung eines gelben Öls zersetzte. Die Natriumbestimmung wurde nach einstündigem Trocknen in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) ausgeführt.

0,1147 g, 0,0875 g Subst.: 0,0248 g, 0,0193 g Na_2SO_4.

$C_{36}H_{40}O_4N_4Na_2$	Ber. Na 7,21	Gef. Na 7,00, 7,14.

Es lag somit das neutrale Natriumsalz der sym. Tetra-[p-dimethyl-amido-phenyl]-bernsteinsäure vor.

Zum Verhalten dieses Salzes ist folgendes zu bemerken:

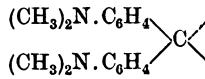
Es löste sich, wie bereits erwähnt, mit tief dunkelblauer Farbe im Wasser. Beim Erwärmen verschwand die Farbe, beim Erkalten kehrte sie zurück. Da diese Farberscheinung unbedingt mit einer konstitutionellen Veränderung des Mole-

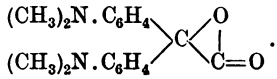
[1]) M. **35**, 528 (1914).

[2]) Landolt-Börnstein, S. 1429 (1923).

Digitized by Google

küls zusammenhängen muß, der Bau des Moleküls eine chinoide Form aber ausschließt, so scheint uns folgender Erklärungsversuch den Verhältnissen am besten Rechnung zu tragen. Wir nehmen an, daß in der Lösung eine gewisse Procentzahl der Moleküle Radikaldissoziation in a) erleidet, was die Farbe ohne weiteres erklärt. Das Anion dieses Salzes erfährt in der Wärme vielleicht einen Valenzausgleich im Sinne der Formel b), welche der Farblosigkeit dieses Zustandes gerecht wird.

a) 

b) 

A 2. *As. Di-biphenyl-äthylen* $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 : C = CH_2$.
(Mitbearbeitet von *Johannes Appenrodt.*)

Die Darstellung des Äthylens gelingt in quantitativer Ausbeute nach folgender Vorschrift.

1. *Di-biphenyl-keton* wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Adams[1]) in folgender Weise dargestellt. In einer dreifach tubulierten (Rückflußkühler, Rührer, Gaszuleitungsrohr) Wulffschen Flasche werden 150 g Biphenyl in 450 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in der Lösung 150 g Aluminiumchlorid suspendiert. Sodann werden unter lebhaftem Rühren bei 0° 100 g Phosgen in die Lösung eingeleitet, wobei diese sich dunkelbraun färbt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 5 Stunden bei 0° und läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Am anderen Tage zersetzt man mit Eis und konzentrierter Salzsäure, verjagt den Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf und erhält so ein gut filtrierbares, krystallines Produkt, das abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Zur Entfernung der letzten Anteile Wasser wird es 30 Minuten mit einem Liter Alkohol gekocht und dann das Ungelöste in 3—4 Portionen mit je einem Liter Benzol im Soxhlet extrahiert. Aus dem Benzol scheiden sich 140 g reines Keton ab.

2. *Di-biphenyl-methyl-carbinol* $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 : C(OH) \cdot CH_3$. 10 g fein gepulvertes Keton werden in kleinen Portionen in die aus 2,5 g Magnesium und 6 ccm Jodmethyl (3 Mol) bereitete Grignardlösung eingetragen, in der sich das Keton unter lebhafter Reaktion und Blaugrünfärbung der Flüssigkeit löst. Bald schlägt die Farbe nach Violett um, und es beginnt die Abscheidung eines farblosen, krystallinen Niederschlages. Man

[1]) A. ch. [6] 15, 258 (1888).

Digitized by Google

kocht noch 2 Stunden und zersetzt am anderen Tage mit Eis und Schwefelsäure. Das Carbinol scheidet sich sofort quantitativ ab und wird abgesaugt. Zur Analyse krystallisiert man aus Methylalkohol um. Zu Sternen vereinigte, feine Nädelchen vom Schmelzp. 147°, die Schwefelsäure prachtvoll blaustichig rot färben und zur Analyse 2 Stunden in der Trokkenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

0,1298 g Subst.: 0,4200 g CO_2, 0,0766 g H_2O.

$C_{26}H_{22}O$	Ber.	C 89,1	H 6,3
	Gef.	„ 88,3	„ 6,6.

3. Das *Di-biphenyl-äthylen* selbst wird so gewonnen, daß 10 g Carbinol mit 100 ccm Eisessig und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure am Wasserbad erwärmt werden. Dabei entsteht ein voluminöser Brei, der abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Aus Xylol erhält man tafelige Krystalle von etwa demselben Brechungsexponenten wie die Flüssigkeit. Schmelzp. 211°. Die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ist identisch mit der des Carbinols. Die Substanz wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Xylol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,1200 g Subst.: 0,4102 g CO_2, 0,0697 g H_2O.

$C_{26}H_{20}$	Ber.	C 94,0	H 6,0
	Gef.	„ 93,2	„ 6,5.

Einwirkung von Natrium.

Das Äthylen ist im Äther nur sehr wenig löslich, weshalb sich die Reaktion mit Natrium wesentlich langsamer als beim as. Diphenyläthylen vollzieht. Tiefblaue Farbe der Lösung; die Hauptmenge des Additionsproduktes scheidet sich in kleinen, metallisch glänzenden Krystallen aus. Durch Einleiten von Kohlendioxyd wird die Natriumverbindung entfärbt; die wäßrige Lösung des entstandenen carbonsauren Salzes schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die freie Carbonsäure in Flocken aus. Reinigung durch Lösen in Aceton und tropfenweisen Zusatz von Wasser. Kleine wetzsteinförmige Kryställchen, die bei 300° noch nicht schmolzen.

0,1509 g Subst.: 0,4738 g CO_2, 0,0738 g H_2O.

$C_{54}H_{42}O_4$	Ber.	C 85,9	H 5,6
	Gef.	„ 85,6	„ 5,5.

Digitized by Google

Es liegt also die α,α'-Tetra-biphenyl-adipinsäure

$$(C_6H_5.C_6H_4)_2:\underset{\text{COOH}}{C}.CH_2.CH_2.\underset{\text{COOH}}{C}:(C_6H_4.C_6H_5)_2$$

vor.

Einwirkung von Quecksilber auf das alkaliorganische Produkt lieferte unter Zerreißung des Moleküles in schneller Reaktion wie beim as. Diphenyläthylen das Ausgangsmaterial zurück.

Einwirkung von Alkohol: Aus der mit Alkohol entfärbten Lösung schied sich alsbald die Hauptmenge des Umsetzungsproduktes in gut krystallisierter Form ab. Es wurde abgesaugt und aus Dioxan umkrystallisiert. Nadelbüschel vom Schmelzp. 236°, die zur Analyse zwei Stunden in der Trockenpistole (Xylol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden. Es lag in ihnen das 1,1,4,4-Tetra-biphenyl-butan vor.

0,0788 g Subst.: 0,2699 g CO_2, 0,0441 g H_2O.

$C_{52}H_{42}$	Ber.	C 93,7	H 6,3
	Gef.	„ 93,4	„ 6,3.

A 3. *Triphenyläthylen* $(C_6H_5)_2:C=CH\cdot C_6H_5$.

Das Ausgangsmaterial wurde in Anlehnung an Klages und Heilmann[1]) dargestellt: Das entsprechende Carbinol, nach der Grignardschen Methode aus 9,7 g Magnesium, 42 ccm (= 63 g) Brombenzol und 33 ccm (= 33 g) Phenylessigsäure-äthylester durch vierstündiges Kochen dargestellt, wurde in rohem Zustande mit 50 ccm 10-proc. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden gekocht, in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen, der beim Verdunsten eine ziemlich schmierige Masse hinterließ. Deren Reinigung gelang dadurch, daß eine Probe in wenig Benzin heiß gelöst und nach dem Abgießen von beim Erkalten zunächst sich ausscheidenden Schmieren längere Zeit stehengelassen wurde. Die dabei sich abscheidenden farblosen Drusen wurden zum Impfen der konz. Benzinlösung der Hauptmenge verwandt, die sich daraufhin ohne Abscheidung von Schmieren in derben Krystallkrusten ausschied und bei 87—88° schmolz. Ausbeute: 20 g.

Der Kohlenwasserstoff, aus dem mittels Chlorwasserstoffgas in ätherischer Lösung erhaltenen Carbinolchlorid durch fünfstündiges Kochen mit der fünffachen Menge Pyridin erhalten, siedete bei 14 mm und 217—220° (Badtemp. 230—240°) als zähes, farbloses, stark lichtbrechendes Öl, das bei kurzem Stehen mit Methylalkohol zu Brocken erstarrte. Umkrystallisieren aus Eisessig. Schmelzp. 69—70°.[2])

[1]) B. **37**, 1455 (1904).

[2]) Vgl. Hell u. Wiegandt, B. **37**, 1431 (1904) und Staudinger u. Kon, A. **384**, 89 (1911).

Digitized by Google

Mit Natrium wurde die ätherische Lösung sofort braunschwarz; nach zweitägigem Schütteln wurde sie mit Alkohol zersetzt. Das im Gang der Aufarbeitung erhaltene farblose Öl erstarrte beim Stehen mit Methylalkohol in Eis sehr schnell. Aus sehr wenig Methylalkohol umkrystallisiert, wurde der Körper beim langsamen Erkalten in gut ausgebildeten, etwas verfilzten Nädelchen und Stäbchen erhalten. Schmelzp. 56°. Es lag 1,1,2-Triphenyl-äthan vor, das nach Klages u. Heilmann bei 54°, nach Biltz[1]) bei 53,5 bis 54,5° schmilzt.

0,2176 g Substanz gaben in 14,31 g Benzol eine Depression von 0,309°. $C_{20}H_{18}$ Ber. 258. Gef. 251.

Mit Kohlendioxyd fiel aus der alkaliorganischen Lösung ein farbloses Pulver; seine wäßrige Lösung schied, in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einen klebrigen Niederschlag aus, der beim Erkalten hart wurde. Leicht löslich in Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, weniger in Aceton. Aus 65-proc. Essigsäure flimmernde, rechteckige Täfelchen, deren Schmelzpunkt nach zweistündigem Trocknen in der Trockenpistole (Alkohol als Heizflüssigkeit) scharf bei 115° lag, und die das Anhydrid der Triphenylbernsteinsäure darstellen.

0,1729 g Subst.: 0,5102 g CO_2, 0,0794 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_3$	Ber.	C 80,5	H 4,9
	Gef.	„ 80,5	„ 5,1.

0,1471 g Substanz gaben in 10,72 g Benzol eine Depression von 0,221°. $C_{22}H_{16}O_3$. Ber. 328. Gef. 317.

A 4. *1,1,2-Triphenyl-2-methyl-äthylen.*

Darstellung des 1,1,2-Tri-phenyl-propan-ols-(2) nach J. Lévy[2]) aus Triphenyläthanon. (Ausbeute: 72 Proc. d. Th.) 24 g Carbinol wurden zur Überführung in das Äthylen mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Vakuum (26 mm) auf 150° Badtemperatur erhitzt. Sehr heftige Reaktion. Bei weiterem Erhitzen destillierte bei 220° das Äthylen farblos über; es erstarrte in der Vorlage. Aus gewöhnlichem Alkohol erhielten wir flache Krystalle von rhombischem Umriß. Schmelzp. 92—93°. Ausbeute: 16 g.

Additionsprodukt mit Natrium blutrot. Nach dem Behandeln mit Alkohol und Ausschütteln mit Wasser hinterließ

[1]) A. **296**, 248 (1897). [2]) Bl. [4] **29**, 892 (1921).

Digitized by Google

der ätherische Anteil beim Abdestillieren ein farbloses, das Glas nicht benetzendes Öl, welches bei kurzem Stehen in harten, schimmernden Krystalldrusen erstarrte. Umkrystallisieren aus Petroläther (40—60°). Große, harte, sechsseitige Prismen vom Schmelzp. 73—75°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

0,1518 g Subst.: 0,5147 g CO_2, 0,1000 g H_2O.

$C_{21}H_{20}$	Ber.	C 92,7	H 7,3
	Gef.	„ 92,5	„ 7,4.

0,0119 g Substanz verursachten in 0,1225 g Campher eine Depression von 14,5°. $C_{21}H_{20}$. Ber. 272. Gef. 268.

Es liegt das 1,1,2-Triphenyl-2-methyl-äthan[1]) vor.

Die Addition wurde auch mit Lithium ausgeführt. Reaktionsverlauf analog.

A 5. *1,1-Diphenyl-2-methyl-äthylen.*

Darstellung nach Klages.[2]) Die Lösung des Kohlenwasserstoffs färbte sich mit Natrium nur ganz schwach rosa, was vielleicht auf die Gegenwart einer minimalen Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs zurückzuführen ist. Denn nach 14tägiger Einwirkung des Metalls lieferte die Aufarbeitung praktisch das gesamte Material unverändert zurück. Da der Kohlenwasserstoff im Gegensatz zum 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, lag der Gedanke nahe, daß er dimer oder polymer ist und sich seine Reaktionslosigkeit hieraus erklärt. Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ ihn aber als völlig monomer erkennen.

0,2836 g Substanz verursachten in 8,92 g Benzol eine Depression von 0,856°. $C_{15}H_{14}$. Ber. 194. Gef. 189.

Wir stellten in diesem Falle auch zwei Versuche an, metallisches Kalium an den resistenten Kohlenwasserstoff zu addieren. Bei 14tägiger Einwirkung wurde die Lösung rotbraun unter Abscheidung von ganz wenig feinpulverigem, dunklem Niederschlag. Auch hier war der Reaktionsverlauf also nicht normal; zudem führte die Umsetzung mit Kohlendioxyd und übliche Weiterbehandlung bei den beiden Versuchen zu verschiedenem Resultat: Im einen Fall entstand eine minimale Menge einer in kleinen Quadern und Würfeln krystallisierenden Substanz, die

[1]) Vgl. Dahl, B. 29, 2839 (1896).

[2]) B. 35, 2647 (1902); B. 37, 1450 (1904).

Digitized by Google

bei 164° schmolz (Schmelze schwach trüb); im anderen Falle war das wieder in sehr geringer Menge erhaltene Produkt eine Carbonsäure vom Schmelzp. 259°. Die Resultate der Analyse vom erstgenannten Körper entsprachen am besten einer Formel $C_{17}H_{14}O_3$, die beim zweiten Körper einer Formel $(C_{16}H_{15}O_2)_n$.

I. 0,0645 g Subst.: 0,1802 g CO_2 und 0,0353 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_3$	Ber.	C 76,7	H 5,2
	Gef.	„ 76,2	„ 6,1.

II. 0,0626 g Subst.: 0,1830 g CO_2, 0,0353 g H_2O.

$(C_{16}H_{15}O_2)_n$	Ber.	C 80,3	H 6,3
	Gef.	„ 79,7	„ 6,3.

A 6. *1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen.*

$(C_6H_5)_2:C{=}C:(CH_3)_2$ bzw. $(C_6H_5)_2:CH.C(CH_3){=}CH_2$.

Darstellung des Carbinols $(C_6H_5)_2:COH{-}CH(CH_3)_2$. Eine Grignardlösung aus 8,1 g Magnesium und 52,3 g Brombenzol wird ziemlich rasch mit 17 g Isobuttersäure-methylester versetzt. Lebhafte Reaktion. Nach einigen Minuten erstarrt die Masse breiig; sie wird noch eine halbe Stunde gekocht, dann über Nacht stehengelassen. Das in der üblichen Weise erhaltene ölige, schwach nach dem Ester riechende Carbinol wird im Vakuum destilliert. Sehr dickflüssiges, in dünner Schicht farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom $Kp._{12}$ 169—170° (Badtemperatur 180°). Ausbeute 20 g. Nach dem Erstarren Schmelzp. 47°.

0,1936 g Subst.: 0,5999 g CO_2, 0,1351 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O$	Ber.	C 85,0	H 8,0
	Gef.	„ 84,5	„ 7,8.

Umwandlung des Carbinols in den ungesättigten Kohlenwasserstoff[1]) durch Sättigung der ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff, Abdestillieren des Äthers, dreistündiges Kochen des Rückstandes mit dem vierfachen Gewicht Pyridin, Eingießen in verdünnte Schwefelsäure, Extraktion mit Äther und Vakuumdestillation. Öl vom $Kp._{14}$ 152—153°.

0,1016 g Subst.: 0,3431 g CO_2, 0,0709 g H_2O.

$C_{16}H_{16}$	Ber.	C 92,3	H 7,7
	Gef.	„ 92,1	„ 7,8.

[1]) Der Kohlenwasserstoff ist bereits von J. Lévy, Bl. [4] **29**, 882 (1921) aus Isobuttersäure-äthylester und Phenylmagnesiumbromid gewonnen worden.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß das von Klages, B. **37**, 1451 (1904) aus Benzophenon und n-Propylmagnesiumjodid erhaltene Carbinol (Schmelzp. 65°, $Kp._{11}$ 162—163°) keineswegs Di-phenyl-propylcarbinol, sondern nichts anderes als Benzhydrol ist. Die Annahmen, welche Klages bezüglich einiger Verwandlungsprodukte seines Carbinols gemacht hat, sind dementsprechend abwegig.

Digitized by Google

Einwirkung von Lithium und Phenylsenföl. 10 g Kohlenwasserstoff wurden etwa 4 Wochen lang mit reichlich blanken Lithium-Schnitzeln (deren Handhabung siehe S. 77, Anm. 1) geschüttelt, wobei ganz allmählich eine nicht sehr intensiv farbige, braune Lösung entstand. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde die Flüssigkeit vom überschüssigen Lithium-Metall abdekantiert und mit einer ätherischen Lösung von 7 g Phenylsenföl versetzt. Die bei der Umsetzung hellrot gewordene Reaktionsflüssigkeit wurde noch über Nacht sich selbst überlassen, wobei sich ein weißlicher Niederschlag abschied, und dann mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende Produkt wurde einer gründlichen Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei sowohl unveränderter Äthylen-Kohlenwasserstoff als auch überschüssiges Phenylsenföl wegging, das am Boden des Kolbens befindliche Öl in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen wieder vom Lösungsmittel befreit. Die so gewonnene Schmiere wurde mit Essigester angerieben und über Nacht bei 0° aufbewahrt, wobei sie ein hellgelbliches Krystallpulver lieferte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Propylalkohol wurde es in Form schwachgelblicher Stäbchen und Nädelchen vom Schmelzpunkt 161° erhalten, die der Analyse nach, zu der sie zwei Stunden in der Trockenpistole (Alkohol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden, das Thioanilid der Di-phenyl-2-propenyl-essigsäure (Formel S. 37) darstellten.

4,666 mg Subst.: 13,780 mg CO_3, 2,75 mg H_2O. — 3,535 mg Subst.: 0,136 ccm N_2 (20°, 761 mm). — 0,0968 g Subst.: 0,0634 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{21}NS$	Ber.	C 80,5	H 6,1	N 4,1	S 9,3
	Gef.	„ 80,5	„ 6,6	„ 4,5	„ 9,0.

0,0344 g Substanz verursachten in 0,4249 g Campher eine Depression von 9,0°. $C_{23}H_{21}NS$. Ber. 343. Gef. 360.

A 9. *1,1-Diphenyl-2,2-dibenzyl-äthylen*

$(C_6H_5)_2:C=C:(CH_2.C_6H_5)_2$ bzw. $(C_6H_5)_2:CH.C(CH_2C_6H_5)=CHC_6H_5$.

Auch dieser Kohlenwasserstoff reagierte mit Natrium nicht.

Der zur Darstellung notwendige Dibenzylessigester wurde gewonnen, indem auf 4,6 g Natrium in 75 ccm Alkohol 44 ccm Benzylacetessigester[1])

[1]) Leuchs, B. 44, 1510 (1911).

Digitized by Google

und auf die rote Flüssigkeit 24 ccm (= 26 g) Benzylchlorid einwirken gelassen wurden. Bei dreistündigem Kochen schied sich allmählich das Natriumchlorid ab; nach der üblichen Aufarbeitung siedete das erhaltene Öl in der Hauptsache bei 14 mm und 208—210°. Da als $Siedep._{12}$ für Dibenzylacetessigester[1]) 230—234°, als $Kp._{14}$ für Dibenzylessigester 196 bis 198° angegeben werden, liegt wohl unreiner Dibenzylessigester vor, der durch die Einwirkung des anwesenden Natriumäthylats entstanden sein dürfte. Das erhaltene Produkt (32 g) wurde mit einer Auflösung von 0,23 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol 3 Stunden gekocht[2]), in verdünnte Säure gegossen und nach dem Aufnehmen mit Äther und Trocknen fraktioniert. 22 g vom $Kp._{14}$ 194—196°.

Zur Grignardlösung aus 5,9 g Magnesium und 38 g (= 25,4 ccm) Brombenzol wurden 22 g Dibenzylessigester in 25 ccm Äther gegeben; nach dem Aufhören der schwachen Reaktion wurde 2 Stunden gekocht und über Nacht stehen gelassen. Das beim Zersetzen der klaren Lösung erhaltene Öl wurde 2 Stunden mit 10 g Ätzkali in 100 ccm absolutem Alkohol gekocht und die Lösung in überschüssige verdünnte Essigsäure eingetragen. Die bald erstarrende Abscheidung wurde abgesaugt und durch Abpressen auf Schamotte von anhaftendem Öl befreit. 20 g in Petroläther schwer lösliches Carbinol, das aus Benzin in sich vielfach überschneidenden Stäben vom Schmelzp. 100° erhalten wurde. Die Analyse der 2 Stunden in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrockneten Substanz erwies das Vorliegen des erwarteten 1,3,3-Triphenyl-2-benzyl-propan-ols-(3) $(C_6H_5)_2$: $COH—CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$.

0,1571 g Subst.: 0,5098 g CO_2, 0,0941 g H_2O.

$C_{28}H_{26}O$	Ber.	C 88,9	H 6,9
	Gef.	„ 88,5	„ 6,7.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurden 13 g Carbinol in der üblichen Weise ins Chlorid übergeführt. Letzteres wurde mit 65 ccm Pyridin 3 Stunden gekocht und die Flüssigkeit dann in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Von der über Nacht halbfest gewordenen Masse wurde das Wasser

[1]) Fittig und Christ, A. **268**, 123 (1892).

[2]) Dieckmann und Kron, B. **41**, 1266 (1908). Auch von Mills und Akers, C. **1926** (1), 1580 wurde Dibenzylessigester direkt durch zweimalige Behandlung von Acetessigester mit Natriumäthylat und Benzylchlorid erhalten. Vgl. dazu C. **1926** (2), 566.

Digitized by Google

abgegossen und erstere gründlich mit Methylalkohol verrieben. Durch Krystallisieren aus Methylalkohol wurden 11 g bei 78° schmelzendes Diphenyl-dibenzyl-äthylen erhalten, das zur Analyse in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet wurde.

0,1810 g Subst.: 0,6179 g CO_2, 0,1116 g H_2O.

$C_{28}H_{24}$	Ber.	C 93,3	H 6,7
	Gef.	„ 93,1	„ 6,9.

A 10. *1,1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen*

$(C_6H_5)_2:C=CH.CH_2.C_6H_5$ bzw. $(C_6H_5)_2:CH.CH=CHC_6H_5$.

Dargestellt wurde dieser Kohlenwasserstoff aus dem Chlorid der Hydrozimtsäure ($Kp._9$ 107,5°)[1]), von dem 33,6 g zu der aus 14,7 g Magnesium und 63 ccm Brombenzol bereiteten Grignardlösung getropft wurden. Es trat explosionsartig heftige Umsetzung ein, nach einer Viertelstunde schied sich ein weißer, krystalliner Niederschlag ab. Dann wurde noch 2 Stunden gekocht und am anderen Tage zersetzt. Aus dem Äther hinterblieb ein in Drusen erstarrender Rückstand, der mit Petroläther verrieben und abgesaugt wurde. Die erhaltenen 48 g Carbinol wurden aus 120 ccm Benzin (90—100°) umkrystallisiert. 44 g prachtvolle zu Büscheln vereinigte Stäbchen vom Schmelzpunkt 87°.

Überführung in den Kohlenwasserstoff: 25 g Carbinol, in heißem Eisessig gelöst und mit 0,5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wurden eine halbe Stunde am Wasserbad erhitzt; dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und der Ätherrückstand destilliert. 20 g vom $Kp._{10}$ 222°.

Beim Schütteln mit Natrium bildete sich — allerdings erst im Verlaufe von 2 Monaten — eine tiefrote Lösung, aus der sich rote, golden schimmernde Flitter abschieden. Mit Alkohol entfärbt, hinterließ die Lösung ein farbloses, dickliches Öl, das wie das Ausgangsmaterial Brom entfärbte und sich mit Petroläther, aber nicht mit Methylalkohol mischte. Durch

[1]) Vgl. Ziegler, Grabbe und Ulrich, B. **57**, 1989 (1924). — Orékhoff und Grinberg, C. **1923** (1), 1620, sowie ganz neuerdings Ramart u. Amagat, A. ch. [10] 8, 322 (1927).

Digitized by Google

dieses Verhalten und den $Kp._{15}$ 223—225° erwies es sich identisch mit dem Ausgangsmaterial. Dessen Rückbildung beweist, daß nicht Addition, sondern Substitution eingetreten war.

A 11. *1,1,3,3-Tetra-phenyl-propylen-(1)* $(C_6H_5)_2:C=CH-CH:(C_6H_5)_2$.

Einwirkung von Natrium: Mit Natrium reagierte der Kohlenwasserstoff[1]) äußerst langsam. Nach zweimonatigem Schütteln war eine braunrote Lösung entstanden — von ganz anderem Aussehen als die mit Lithium entstehende (s. im folgenden). Nach dem Aufarbeiten mit Alkohol hinterblieb ein beim Verreiben mit Methylalkohol breiig erstarrendes Öl, das auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei 100—115° schmolz, obwohl die Substanz einheitlich aussah (rechteckige, zum Teil quadratische Täfelchen). Daß das Produkt noch Propylen enthielt, zeigte die citronengelbe Farbe, welche konz. Schwefelsäure hervorrief. Eine Aufklärung der Zusammensetzung dieses Gemisches gelang nicht.

Nach Behandeln einer anderen Lösung des natriumorganischen Produktes mit Kohlendioxyd wurde im Ätherrückstand Ausgangsmaterial nachgewiesen. Außerdem wurde in geringer Menge eine Säure erhalten, die, aus Eisessig umkrystallisiert, nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischprobe identisch war mit der aus Tetraphenylpropylenlithium gewonnenen.

Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß neben anderen Reaktionen hier wie bei der Behandlung des Tetraphenylpropylens mit Lithium Substitution erfolgt.

Einwirkung von Lithium: Mit Lithium erfolgt die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs wesentlich rascher als mit Natrium. Bei den einzelnen Ansätzen schüttelten wir im allgemeinen 10 g Tetraphenylpropylen in 250 ccm Äther mit 5 g fein geschnitzeltem Lithium etwa 8 Tage lang, wobei die Lösung dunkelbraun wurde.

Umsetzung mit Alkohol: Die vom Lithium abdekantierte dunkelbraune Lösung hinterließ nach dem Versetzen mit Alkohol und nach Beseitigung des Alkoholats mit Wasser beim Eindampfen ein bald krystallinisch erstarrendes Öl. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig oder besser aus Benzin wurden schöne, lange Nadeln vom Schmelzp. 153° erhalten, die mit Schwefelsäure keine Farbreaktionen zeigten.

[1]) Zur Darstellung des Ausgangsmaterials vgl. die von Tetraphenylallen (S. 235).

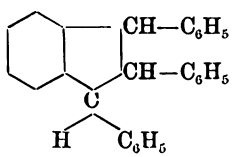
Digitized by Google

0,1190 g Subst.: 0,4079 g CO_2, 0,0694 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,5	„ 6,5.

0,4778 g Substanz lieferten in 19,97 g Benzol eine Depression von 0,362°. Ber. 346. Gef. 337.

Nachdem vielfache Bemühungen, die Natur dieses Kohlenwasserstoffs aufzuklären, gescheitert waren (die Verb. erwies sich z. B. gegen Phosphor und Jodwasserstoff, Natrium und Amylalkohol sowie gegen Wasserstoff in Gegenwart von Palladium durchaus beständig), kam uns ein Zufall zu Hilfe. Gelegentlich ganz anderer Versuche kam uns nämlich das bis jetzt unbekannte 1,2,3-Tri-phenyl-dihydroinden in die Hände, und zu unserer Überraschung erwies es sich mit dem Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 153° identisch. Die Verwandlung von Tetraphenylpropylen auf dem Wege über eine Alkalimetallverbindung in Triphenyldihydroinden ist unter allen Umständen ein so komplizierter Vorgang, daß irgendwelche Erklärungsversuche als rein hypothetisch uns zwecklos erscheinen.



Umsetzung mit Kohlendioxyd: Schwach fleischfarbener Niederschlag, dessen wäßrige Lösung beim Ansäuern die organische Säure zuerst schleimig ausfallen ließ. Beim Stehen unter Wasser ging die Substanz in wenigen Stunden in einen bröckelig-krystallinen Körper über, der sich als spielend löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, ziemlich löslich in Aceton, unlöslich in Benzin erwies. Aus Eisessig, in dem sich die Säure nur langsam löste, erhielten wir nach zweimaligem Umkrystallisieren schimmernde, schräg abgeschnittene Täfelchen, die nach dem Trocknen in der Trockenpistole (Toluol) scharf und ohne Zersetzung bei 271° schmolzen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Xylol konnten wir den Schmelzpunkt noch auf 275° erhöhen. Die Analysen erwiesen mit aller Schärfe, daß eine Monocarbonsäure $C_{28}H_{22}O_2$ vorlag.

0,1541 g, 0,1416 g, 0,0946 g Subst.: 0,4871 g, 0,4481 g, 0,2998 g CO_2 und 0,0786 g, 0,0735 g, 0,0474 g H_2O.

Ber.	C 86,2			H 5,6		
Gef.	„ 86,2	86,3	86,4	„ 5,7	5,8	5,6.

Digitized by Google

Methylester. 2 g Säure wurden in absolutem Äther suspendiert und mit Diazomethan (aus 5 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt. Es trat lebhafte Reaktion ein, nach deren Aufhören noch über Nacht stehengelassen wurde. Beim Abdunsten blieb eine harte Krystallmasse zurück, die aus Benzin in scharf rechteckigen Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 151° herauskam.

Die Substanz wurde 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet.

0,1706 g Subst.: 0,5386 g CO_2, 0,0952 g H_2O.

$C_{29}H_{24}O_2$	Ber.	C 86,1	H 5,9
	Gef.	„ 86,1	„ 6,2.

0,2413 g Substanz lieferten in 15,12 g Benzol eine Depression von 0,210°. Ber. 404. Gef. 388.

Unter Berücksichtigung des Ergebnisses der Einwirkung von Alkohol auf unsere lithiumorganische Verbindung ist der Schluß berechtigt, daß die beschriebene Monocarbonsäure eine 1,2,3-Triphenyl-dihydroinden-monocarbonsäure ist. Dieser Annahme entspricht völlig das Verhalten der Substanz gegen Brom (keine Reaktion) und gegen Reduktionsmittel wie Phosphor und Jodwasserstoff oder Wasserstoff in Gegenwart von Palladium (ebenfalls keine Reaktion). An welcher Stelle im Fünfring des Indens, d. h. ob in 1- oder 2-Stellung die Carboxylgruppe gebunden ist, können wir nicht entscheiden, da sich eben über den Mechanismus dieser Ringbildung in unserem Falle gar nichts Bestimmtes aussagen läßt.

Bei einer Triphenyldihydro-inden-carbonsäure mußte die Entfernung der Carboxylgruppe (durch Erhitzen mit Natronkalk) zu einem Triphenyldihydroinden führen, das mit dem früher genannten Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{22}$ vom Schmelzpunkt 153° identisch sein konnte, aber wegen der Möglichkeit von cis-trans-Isomerie nicht identisch sein mußte. Der im nachstehenden beschriebene Versuch ließ uns tatsächlich einen Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{22}$ erhalten, und zwar entsprechend den angedeuteten Isomeriemöglichkeiten einen solchen, der sich mit dem vom Schmelzp. 153° nicht als identisch erwies.

1,8 g Säure wurden mit 20 g Natronkalk innigst gemischt und 12 Stunden im Bombenrohr auf 280° erhitzt. Es war in

Digitized by Google

der Röhre kein Druck, wohl aber schwacher Diphenylmethan-Geruch wahrzunehmen. Die öldurchtränkte, bräunliche Masse wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und das auf der Flüssigkeit sich abscheidende Öl mit Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das hinterbleibende blaugrün-dichroitische Öl mit Methylalkohol über Nacht stehengelassen. Es nahm dabei teigige Konsistenz an und wurde nach dem Abgießen des Methylalkohols mit Aceton gründlich durchgearbeitet. Das entstehende farblose Pulver wurde abgesaugt und konnte aus Petroläther (40—60°) in herrlichen Tafeln und Quadern vom Schmelzp. 126° erhalten werden, die chloroformische Bromlösung nicht entfärbten. Allerdings war die Ausbeute sehr gering: etwa 100 mg aus 1,8 g Säure. Der Körper wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,1437 g, 5,040 mg Subst.: 0,4927 g, 17,330 mg CO_2 und 0,0835, 2,90 mg H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6		H 6,4	
	Gef.	„ 93,5	93,8	„ 6,5	6,4.

Eine Aussage bezüglich unserer lithiumorganischen Verbindung kann aber bereits nach diesen Feststellungen mit Bestimmtheit gemacht werden, nämlich die, daß die Einwirkung des Lithiums keine Additionsreaktion sein kann, sondern eine Substitutionsreaktion ist. Andernfalls nämlich müßte der aus der Lithiumverbindung entstehende Kohlenwasserstoff die Formel $C_{27}H_{24}$ und nicht $C_{27}H_{22}$ besitzen, und ebenso müßte die Carbonsäure reicher an Wasserstoff sein. Daß nur *ein* Atom Lithium in dem Tetraphenylpropylen-Komplex eintritt, geht außer aus der Feststellung der Bildung einer Monocarbonsäure noch aus dem Verlauf der *Umsetzung der Lithiumverbindung mit Äthylsenföl* hervor. Das metallorganische Produkt wurde im Mengenverhältnis 1 : 1 mit Äthylsenföl versetzt, wobei sich eine gelblich rote Flüssigkeit und ein weißlicher, fein krystalliner Niederschlag bildeten. Das nach dem Ausschütteln mit Wasser beim Abdampfen des Äthers hinterbleibende Öl krystallisierte in Eis bald und wurde abgesaugt. Nach dem Waschen mit Methylalkohol er-

Digitized by Google

hielten wir einen schwach gelblichen Körper, der aus viel Benzin in wunderbar irisierenden Würfeln krystallisierte, ökonomischer aber durch dreimaliges Krystallisieren aus Propylalkohol gereinigt wurde. Die irisierenden, zu Rosetten gruppierten haarfeinen Nädelchen wurden beim Erhitzen auf 173° durchscheinend und schmolzen bei 193° zusammen; sie wurden 3 Stunden in der Trockenpistole (Aceton) getrocknet.

0,1618 g Subst.: 0,4936 g CO_2, 0,0921 g H_2O.

$C_{30}H_{27}NS$	Ber.	C 83,1	H 6,2
	Gef.	„ 83,2	„ 6,4.

Umsetzung mit Jod: Läßt die Bildung von Triphenyldihydro-inden-Derivaten aus Tetraphenylpropylen die Einwirkung von Lithium bereits als sehr kompliziert erscheinen, so dokumentierte sich der Reaktionsablauf sogar als wesentlich verwickelter durch unsere sichere Feststellung, daß der Weg zum Dihydroinden-Derivat nur *ein* Zweig des chemischen Vorgangs ist, dem zum mindesten ein anderer, kaum weniger komplizierter parallel läuft. Dies geht aus folgenden Beobachtungen hervor: Einwirkung von Jod auf die lithiumorganische Lösung ließ uns einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 200° gewinnen, der sich zu unserer besonderen Überraschung als identisch mit dem bereits bekannten 1,1,4,4-Tetra-phenyl-butadien-(1,3)[1] $(C_6H_5)_2:C=CH—CH=C:(C_6H_5)_2$ erwies. So war also ein Übergang aus der Kohlenwasserstoffreihe mit 27 Kohlenstoff-Atomen in die mit 28 erfolgt, wie er zunächst absolut unverständlich erscheinen muß. Klärend für die Verhältnisse wirkte die Tatsache, daß wir außerdem auch Diphenylmethan in den Reaktionsprodukten auffanden. Letzteres konnte nur entstanden sein durch Spaltung des Tetraphenylpropylen-Moleküls im Sinne des Schemas

$$(C_6H_5)_2:CH-\!\!\!

Der Versuch verlief folgendermaßen: Zu der vom Lithium abdekantierten Lösung des alkaliorganischen Produktes wurde unter Kühlung festes Jod gefügt, bis die Jodfarbe bestehen blieb. Dann wurde die Masse mit wäßrigem Thiosulfat durchgeschüttelt. Schon jetzt schieden sich violett fluorescierende Nadeln vom Schmelzpunkt 198° ab. Die von ihnen abfiltrierte ätherische Lösung hinterließ ein Öl, das, mit wenig Essigester verrieben, zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde aus Essigester, sodann aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 200°.

0,1235 g Subst.: 0,4254 g CO_2, 0,0697 g H_2O.

$C_{28}H_{22}$	Ber. C 93,9	H 6,1
	Gef. „ 93,9	„ 6,3.

Aus den eingedampften Essigester-Mutterlaugen krystallisierte eine weitere Fraktion aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig konnte deutlich das Vorhandensein zweier Körper erkannt werden, die durch Auslesen getrennt wurden: Nädelchen vom Schmelzp. 199°, identisch mit dem obigen Kohlenwasserstoff, und Blättchen vom Schmelzp. 221°, die infolge Materialmangels nicht weiter untersucht werden konnten.

Die Identifizierung des Kohlenwasserstoffs vom Schmelzpunkt 200° mit 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien-(1,3) wurde deshalb besonders mit Sorgfalt durchgeführt, weil uns zurzeit der Auffindung des Kohlenwasserstoffs der Übergang von der Propylen- in die Butadienreihe noch völlig unverständlich war und außerdem die Analyse zwischen einer Verbindung $C_{27}H_{20}$ und $C_{28}H_{22}$ nicht sicher entscheiden läßt. So haben wir nicht nur festgestellt, daß unser Kohlenwasserstoff in seiner äußeren Erscheinung und seinem Schmelzpunkt dem Tetraphenylbutadien völlig gleicht, daß ferner beide Kohlenwasserstoffe bei der Schmelzpunktsmischprobe keine Depression erleiden, sondern haben auch durch Reduktion unseres Kohlenwasserstoffs das gut charakterisierte, bereits bekannte 1,1,4,4-Tetra-phenyl-butan hergestellt.

0,9 g wurden in 40 ccm siedendem Amylalkohol gelöst. Zu der Lösung wurden durch den Kühler in kleinen Portionen 2,5 g Natrium gefügt; nach dem Verschwinden des Metalls wurde die Masse in Wasser gegossen. Beim Stehen über Nacht hatte sich ein Körper in reichlicher Menge krystallisiert abgeschieden, der, aus Propylalkohol umkrystallisiert, bei 121° schmolz (Ausbeute 0,7 g). Mischschmelzpunkt mit auf andere Weise hergestelltem Tetraphenylbutan 121°.

Digitized by Google

A 12. *Triphenyl-acrylsäurenitril* $(C_6H_5)_2 : C=C(C_6H_5)CN$.

Darstellung in Anlehnung an eine kurze Angabe von Bodroux[1]): 11 g Natriumamid werden fein gepulvert und mit 100 ccm trockenem Äther überschichtet. Dann werden 30 ccm Benzylcyanid so zutropfen gelassen, daß der Äther stets gelinde siedet. Hierauf wird noch eine Viertelstunde gekocht und dann eine Auflösung von 40 g Benzophenon in der eben hinreichenden Menge Äther in schnellem Strahl zugegeben. Die bei der nur schwachen Reaktion entstehende dicke Masse wird noch eine Stunde gekocht, über Nacht stehengelassen und sodann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Dabei bleibt ein schwach rötlich gefärbter Körper ungelöst, der filtriert, auf Ton getrocknet und aus Propylalkohol umkrystallisiert wird. 40 g vom Schmelzp. 165°.

Mit Natrium wird die ätherische Lösung des Nitrils zunächst dunkel blauviolett, dann braunschwarz, schließlich endgültig tief blutrot. Die Lösung erscheint in der Aufsicht schwarz, ist aber relativ durchsichtig.

Beim Zersetzen mit Alkohol entstand eine fast farblose Lösung, aus der bei der üblichen Aufarbeitung ein farbloses, beim Stehen mit Methylalkohol und Reiben mit dem Glasstab zu einem Krystallbrei erstarrendes Öl hinterblieb. Der Körper ist krystallisationsträge; aus Benzin kommt er als krystallinisches Pulver, aus Alkohol nach dem Impfen in Form rechteckiger Stäbchen vom Schmelzp. 102—103°.

Um zu beweisen, daß das schon[2]) beschriebene *α,β,β-Tri-phenyl-propionsäurenitril* $(C_6H_5)_2 : CH.CH(C_6H_5)CN$ vorlag, für das der Schmelzp. 102° angegeben ist, wurde das Nitril zu dem gleichfalls bekannten Amid verseift, indem 0,5 g unserer Substanz mit 10 ccm rauchender Salzsäure 4 Stunden auf 150° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten befanden sich im Rohr farblose Spieße und ein erstarrtes gelbliches Öl. Beide Anteile schmolzen nach dem Trocknen auf Schamotte ohne weitere Reinigung bei 214°, während für das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Amid der Schmelzp. 213° angegeben ist. Durch Umkrystallisieren aus Xylol erhielten wir das Produkt ganz rein, und zwar in Form von rechteckigen und ovalen, vielfach zusammengewachsenen Plättchen vom Schmelzp. 217°.

Anhang: Einwirkung von Natrium auf Benzonitril.

Die ätherische Lösung des Nitrils färbte sich beim Schütteln mit Natrium über Nacht dunkelrot. Reaktionsdauer: 3 Tage. Beim Zersetzen mit Alkohol erhielten wir eine rote Lösung, die beim Stehen mit

[1]) C. r. **152**, 1594 (1911). [2]) E. P. Kohler, C. **1906** (2), 48.

Digitized by Google

Wasser im Scheidetrichter schön grün wurde und beim Eindampfen ein Gemisch von Stäbchen mit einem grünen Öl hinterließ. Letzteres löste sich in Methylalkohol; so konnte der feste Körper isoliert werden. Er wurde aus Toluol in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 235° erhalten und war fraglos identisch mit dem *Kyaphenin*, dem trimeren Benzonitril.

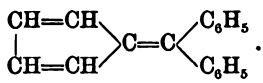
Aus dem Methylalkohol hinterblieb das grüne Öl beim Eindunsten; diese Substanz konnte leicht in Form ihres Perchlorates charakterisiert werden. Zu diesem Zwecke wurde es in Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß 70-proc. wäßriger Überchlorsäure, bei deren Zusatz lebhafte Erwärmung eintrat, stehengelassen. Bald begann eine reichliche Abscheidung von 3-, 4- und 5-eckigen Tafeln, die sich ausgezeichnet aus Essigester oder Propylalkohol umkrystallisieren ließen. Das so erhaltene Salz, das zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurde, besaß die Zusammensetzung $C_7H_7N \cdot HClO_4$; jedoch haben wir uns mit seiner Konstitution bisher noch nicht näher befaßt.

4,046 mg Subst.: 6,040 mg CO_2, 1,40 mg H_2O. — 2,784 mg Subst.: 0,169 ccm N_2 (16,5°, 727 mm). — 0,1900 g Subst.: 0,1281 g $KClO_4$. [1])

$C_7H_8NClO_4$	Ber.	C 41,0	H 4,0	N 6,83	ClO_4 48,3
	Gef.	„ 40,7	„ 3,9	„ 6,83	„ 48,4.

Additionen an gekreuzt-konjugierte Doppelbindungen.

B 1. *Diphenylfulven.*[2])



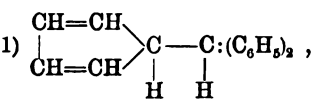
Das Diphenylfulven reagierte fast augenblicklich mit Natrium, indem sich die klare, rote Lösung in eine undurchsichtige, dunkel blutrote Flüssigkeit verwandelte, die beim Versetzen mit Alkohol zunächst blaugrün, dann schwach gelb wurde. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein rötlich gelbes, in der Kälte sehr zähes Öl, das weder beim Behandeln mit Krystallisationsmitteln noch auch nach längerem Ver-

[1]) Nach Arndt und Nachtwey, B. 59, 446 (1926).
[2]) Thiele, B. 33, 672 (1900).

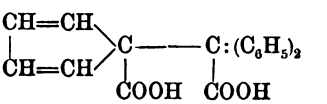
Digitized by Google

weilen in der Eiskälte krystallisierte und deshalb im Vakuum destilliert wurde. Das übergehende Öl trübte sich alsbald unter Krystallabscheidung. Nach 10tägigem Stehen in der Kälte wurden die Krystalle durch Aufstreichen auf Schamotte von anhaftendem Öl befreit. In Petroläther erwiesen sie sich spielend löslich. Aus Methylalkohol, in dem der Körper auch in der Hitze nur wenig löslich ist, erhielten wir ihn beim Reiben in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 36,5°.

Da von einer Analyse kein sicherer Aufschluß darüber erwartet werden konnte, ob die Natriumaddition im Sinne von Schema I oder II (Kap. 1) verlaufen war, d. h. ob der Kohlenwasserstoff die Formel 1)



1)



2)

hat oder ein Kondensationsprodukt $(C_{18}H_{15})_2$ darstellt, suchten wir die Aufklärung der Natur unserer metallorganischen Verbindung auf dem Wege über die daraus zu gewinnende Carbonsäure. In der Carbonsäure, die wir durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die natriumorganische Verbindung und durch die dann folgende von uns gewöhnlich eingeschlagene Aufarbeitung erhielten, lag nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol ein schweres Krystallpulver vor, welches unter Zersetzung und vorausgehender Bräunung bei 173 bis 175° schmolz. Zur Analyse wurde in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet. Das Analysenresultat erwies, daß die Carbonsäure 2) (siehe oben) vorlag.

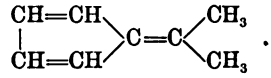
0,0362 g Subst.: 0,1000 g CO_2 und 0,0175 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4$	Ber.	C 75,0	H 5,0
	Gef.	„ 75,3	„ 5,4.

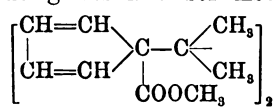
In Übereinstimmung mit diesem Befund fanden wir das Resultat bei der Molekulargewichtsbestimmung des zuerst genannten Kohlenwasserstoffs, der demnach das *3-Benzhydryl-cyclopentadien* darstellt.

0,0936 g Substanz verursachten in 13,51 g Benzol eine Depression von 0,154°. $C_{18}H_{16}$. Ber. 232. Gef. 229.

Digitized by Google

B 2. *Dimethylfulven.*[1])  .

Die gelbe Lösung von Dimethylfulven entfärbte sich bei der Einwirkung von Natrium schnell unter Ausscheidung rötlicher Flocken, die sich beim Stehen des Reaktionsgefäßes absetzten und die darüber stehende ätherische Flüssigkeit dann als ganz farblos erkennen ließen. Beim Behandeln mit Kohlendioxyd entstand eine lehmfarbige Ausscheidung, deren wäßrige Lösung beim Fällen mit verdünnter Schwefelsäure ein ziemlich schmieriges Produkt ergab. Da wir die freie Säure aus diesem Rohprodukt durch Anwendung keines Lösungsmittels in eine für eine Analyse brauchbare Form bringen konnten, wurde die Substanz gleich mit Methylalkohol und Salzsäure zum Zwecke der Veresterung der Säure behandelt. Nach 12stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und der dabei ausgeschiedene feste Körper mehrmals aus 70-proc. Methylalkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so bräunliche Krystalle vom Schmelzp. 194°, deren Farbe fraglos auf geringe Beimengungen irgendeines der im Gebiet der Fulvene recht häufig anzutreffenden Verharzungsprodukte zurückzuführen ist. Für die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung war die Substanz gleichwohl hinreichend rein. Entsprechend dem in der Tabelle gegebenen Formelbild für die Natriumverbindung besaß unser Ester die Konstitution.

 .

0,0884 g Subst.: 0,2350 g CO_2, 0,0617 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_4$	Ber.	C 72,7	H 7,9
	Gef.	„ 72,5	„ 7,8.

0,0092 g Substanz verursachten in 15,25 g Benzol eine Depression von 0,010°. Ber. 330. Gef. 307.

Die relativ geringen Ausbeuten an reiner Substanz führen wir auf zwei Umstände zurück: Einerseits ist die Reindarstellung der Substanz verlustreich, andererseits führt die Einwirkung von Natrium sicherlich nicht nur zur Addition, sondern gleichzeitig zur Polymerisation. Ein mit Cyclopentadien angestellter Versuch hatte das Ergebnis, daß sich

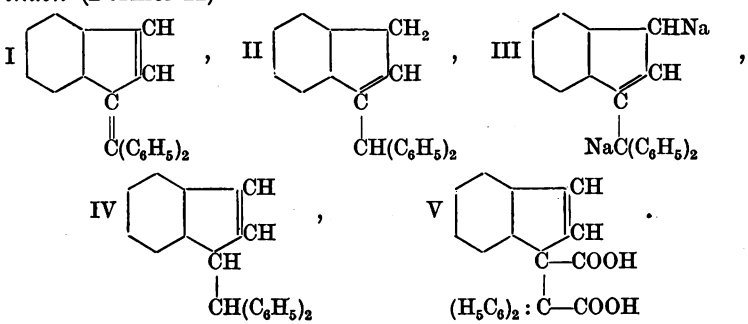
[1]) Thiele, B. **33**, 671 (1900).

Digitized by Google

bei der Einwirkung von Natrium unter geringer Wasserstoffentwicklung ein brauner, ätherunlöslicher, geruchloser und nicht metallorganischer Körper, offenbar ein Verharzungsprodukt bildete.

B 3. *Diphenylbenzofulven*[1]) (Formel I).

Die gelbe Lösung des Fulvens wurde beim Schütteln mit Natriumpulver dunkelrot, blieb jedoch ganz durchsichtig. Umsetzung mit Alkohol und Aufarbeitung in der üblichen Weise lieferte ein gelbliches Öl, das im Verlaufe einiger Stunden erstarrte. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abpressen auf Schamotte mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Fast farblose Krystalle vom Schmelzp. 114°. Eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigte, daß das nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften von uns vermutete *3-Benzhydrylinden* (Formel II)



vorlag, dessen Struktur durch die Arbeiten von Courtot[2]) und Thiele[3]) eindeutig feststeht.

0,1236 g Substanz verursachten in 15,62 g Benzol eine Depression von 0,146°. $C_{22}H_{18}$. Ber. 282. Gef. 276.

Es läge nahe, dem alkaliorganischen Produkt, das aus Diphenylbenzofulven und Natrium entsteht, die Formel III zuzuschreiben. Diese Annahme würde aber unseren sonstigen Beobachtungen widersprechen, nach denen, wie im theoretischen Teil ausdrücklich hervorgehoben ist, im Fulvenskelett stets das C^1-Atom zuerst Natrium addiert. Dem-

[1]) Grignard u. Courtot, C. r. **152**, 273 (1911); Thiele u. Merck, A. **415**, 266 (1918).

[2]) C. r. **160**, 525 (1915) (Schmelzp. 115—116°).

[3]) A. **415**, 267 (1918) (Schmelzp. 113—114°).

Digitized by Google

entsprechend muß auch beim Diphenylbenzofulven die Natriumaddition an der außerhalb des Ringes gelegenen Doppelbindung erfolgen. In Anbetracht der leichten Isomerisierung bei Indenderivaten ist es nicht überraschend, wenn die Hydrolyse zu Kohlenwasserstoff II führt.

Einwirkung von Kohlendioxyd auf das metallorganische Produkt lieferte ein hell fleischfarbenes, krystallines Pulver. Die daraus erhaltene Carbonsäure erwies sich leicht löslich in Eisessig und Aceton, wenig in Methylalkohol und Benzol. Aus Chloroform erhielten wir sie schon nach einmaligem Umkrystallisieren analysenrein und farblos. Die bei 177° unter Zersetzung schmelzende Substanz (Gelbfärbung bei 160°) besitzt gemäß unseren obigen Betrachtungen die Formel einer 1-[Di-phenyl-methansäure]-inden-1-carbonsäure (Formel V).

Zur Analyse wurde sie eine Stunde in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet.

0,1128 g Subst.: 0,3206 g CO_2, 0,0494 g H_2O.

$C_{24}H_{18}O_4$	Ber.	C 77,8	H 4,8
	Gef.	„ 77,5	„ 4,9.

B 5. *Di-biphenylen-äthylen,* $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$.

Darstellung nach Wagner und Schmidt.[1]) Die intensiv rötlich gelbe Färbung der Lösung ging bei der Reaktion mit Natrium nur in ein helles Weinrot über; die Lösung blieb ganz durchsichtig.

Beim Zersetzen mit Alkohol blieb der Äther schwach gelb; schon während des Abdampfens schied sich eine gelbliche Krystallmasse aus. Sie wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle in Form seidenglänzender, farbloser Nädelchen erhalten, die bei 240° schmolzen. Schmelzpunkt des Di-biphenylen-äthans nach de la Harpe und van Dorp[2]) 241—242°.

0,1684 g Subst. 0,5854 g CO_2, 0,0765 g H_2O.

$C_{26}H_{18}$	Ber.	C 94,6	H 5,4
	Gef.	„ 94,6	„ 5,4.

[1]) B. **43**, 1796 (1910). Der Kohlenwasserstoff wird statt aus Eisessig (a. a. O.) besser nach Hantzsch u. Glover, B. **39**, 4156 (1906) aus Chloroform umkrystallisiert. [2]) B. **8**, 1049 (1875).

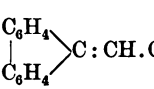
Digitized by Google

Die entsprechende Carbonsäure bildete in unreinem Zustand schwach rötliche Flocken, die in Benzol und Chloroform unlöslich waren, leicht dagegen sich in Eisessig, Aceton und Methylalkohol lösten. Am besten krystallisierte die Säure zunächst aus 40-proc. Essigsäure oder aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Eisessig als glitzerndes, schweres Krystallpulver, das nach nochmaligem Krystallisieren aus Eisessig und dem Trocknen in der Trockenpistole (Toluol) unter Gasentwicklung bei 240° zu einer roten Flüssigkeit schmolz, nachdem schon vorher Rotgelbfärbung eingetreten war. Die Substanz wurde durch die Verbrennung als *Di-biphenylen-äthan-dicarbonsäure*[1]) erwiesen.

0,1492 g Subst.: 0,4409 g CO_2, 0,0587 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_4$	Ber.	C 80,4	H 4,3
	Gef.	„ 80,6	„ 4,4.

Die Reaktion wurde auch mit Lithium ausgeführt. Verlauf analog.

B 6. *Benzyliden-fluoren.*  .

(Bearbeitet von *Wilhelm Schmidt-Nickels.*)

Darstellung nach Thiele und Henle.[2])

Die Reaktion mit Natrium begann sofort. Es schied sich ein in Äther völlig unlösliches ziegelrotes Pulver ab. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage geschüttelt.

Umsetzung der vom Natrium abdekantierten ätherischen Suspension des Additionsproduktes mit Alkohol führte zu-

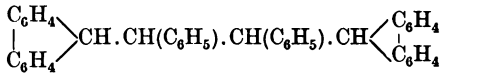
---

[1]) Einige einfache Derivate dieser Säure sind bereits beschrieben. Vgl. Staudinger, B. **39**, 3062 (1906); Stollé, Münzel und Wolf, B. **46**, 2250 2345 (1913); Wislicenus und Mocker, B. **46**, 2778 (1913). Die freie Säure ist dagegen noch nicht dargestellt worden, da die Ester bei den Verseifungsversuchen entweder unangegriffen blieben oder harzige Substanzen bildeten. Auffallend ist, daß die Säure unter den Versuchsbedingungen ebenso wie Tetraphenylbernsteinsäure kein Anhydrid bildet, während Triphenylbernsteinsäure dies tut (S. 43) und auch Diphenylen-di-phenyl-bernsteinsäure nach Klinger und Lonnes, B. **29**, 738 (1896) schon beim Trocknen spontan ins Anhydrid übergeht.

[2]) A. **347**, 296 (1906).

Digitized by Google

nächst zu einer farblosen Lösung, aus der sich innerhalb weniger Sekunden ein fester Niederschlag in so großer Menge abschied, daß im Äther nur geringe Mengen derselben Substanz verblieben. Sie zeichnet sich durch außerordentlich geringe Löslichkeit in den üblichen Solvenzien aus. Aus Anisol erhält man sie in Prismen mit rechteckigem Grundriß vom Schmelzp. 321°, die zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (nach Rast) 4 Stunden in der Trockenpistole (Nitrobenzol) getrocknet wurden. Es lag das *sym. Di-phenyl-di-9-fluorenyl-äthan*



vor.

4,460 mg Subst.: 15,330 mg CO_2, 2,46 mg H_2O.

$C_{40}H_{30}$	Ber.	C 94,1	H 5,9
	Gef.	„ 93,7	„ 6,2.

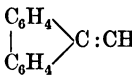
14,2 mg Substanz verursachten in 142,7 mg Campher eine Depression von 7°. $C_{40}H_{30}$. Ber. 510. Gef. 569.

Die Unlöslichkeit der natriumorganischen Verbindung brachte es mit sich, daß die Umsetzung mit Kohlendioxyd nur unvollständig war. Das ausfallende Natriumsalz umhüllte die roten Partikelchen trotz lebhaften Schüttelns bald und verhinderte so den weiteren Zutritt des Kohlendioxyds. Das Reaktionsprodukt wurde vom Natrium abdekantiert und mit Wasser versetzt. Dabei trennte sich der oben erwähnte Kohlenwasserstoff ab. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung erhielten wir eine beim Erwärmen sich zusammenballende, gallertige Abscheidung, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert wurde. Prismen von quadratischem Grundriß und dem Zersetzungspunkt 240°. Zur Analyse wurde die Substanz in der Trockenpistole (Wasser) getrocknet. Es lag die β,β'-Di-phenyl-α,α'-di-biphenylen-adipinsäure, $(C_6H_4)_2:C(COOH)CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).C(COOH):(C_6H_4)_2$, vor.

0,1257 g Subst.: 0,3865 g CO_2, 0,0584 g H_2O.

$C_{42}H_{30}O_4$	Ber.	C 84,3	H 5,0
	Gef.	„ 83,9	„ 5,2.

Digitized by Google

B 7. *Furfurylidenfluoren.*  .

(Bearbeitet von *Eugen Müller.*)

Darstellung nach Thiele und Henle.[1]) Mit Natrium entstand ein in Äther schwer lösliches rotbraunes Additionsprodukt. Reaktionsdauer: 3 Tage.

Umsetzung mit Alkohol lieferte im üblichen Aufarbeitungsgang ein gelbrotes Pulver, das abgesaugt, mit Äther bis zur Farblosigkeit gewaschen und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Schöne, gefiederte Prismen vom Schmelzpunkt 238—242°, die konzentrierte Schwefelsäure orangerot färbten. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung erwiesen das Vorliegen des *sym. Di-α-furyl-di-9-fluorenyl-äthans* $[(C_6H_4)_2CH.CHC_4H_3O]_2$.

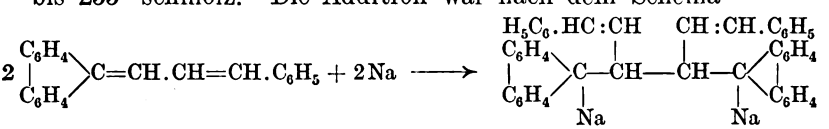
0,0937 g Subst.: 0,3039 g CO_2, 0,0445 g H_2O.

$C_{36}H_{26}O_2$	Ber.	C 88,16	H 5,3
	Gef.	„ 88,45	„ 5,3.

0,0133 g Substanz verursachten in 0,1186 g Campher eine Depression von 9,2°. $C_{36}H_{26}O_2$. Ber. 490. Gef. 488.

B. 8. *Cinnamylidenfluoren.* (Bearbeitet von *Eugen Müller.*)

Darstellung nach Thiele und Henle.[2]) Die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde mit Natrium schnell rotbraun; das Additionsprodukt erwies sich schwer löslich. Nach der Umsetzung mit Alkohol fiel alsbald ein weißer Körper aus, der aus Xylol umkrystallisiert wurde und dann bei 254 bis 255° schmolz. Die Addition war nach dem Schema



verlaufen, wie eine Molekulargewichtsbestimmung des Kohlenwasserstoffs nach Rast ergab.

0,0129 g Substanz verursachten in 0,1344 g Campher eine Depression von 6,3°. $C_{44}H_{34}$ Ber. 562. Gef. 609.

Fraglos liegt hier derselbe Körper vor, den Thiele und Henle (l. c.) bei der Reduktion des Cinnamylidenfluorens mit

[1]) A. **347**, 302 (1906). [2]) A. **347**, 303 (1906).

Digitized by Google

Aluminiumamalgam und feuchtem Äther neben dem 1,4-Dihydrocinnamylidenfluoren und einem Kohlenwasserstoff $C_{44}H_{34}$ vom Schmelzp. 160—161° erhielten. Von dem fraglichen, nur in recht kleiner Menge isolierten, bei 257° schmelzenden Körper konnten die genannten Forscher eine Molekulargewichtsbestimmung mangels eines geeigneten Lösungsmittels nicht ausführen und beschränkten sich auf die Feststellung der Formel $(C_{22}H_{17})_n$, wobei sie $n > 2$ annahmen. Letztere Annahme trifft, wie gezeigt, nicht zu. Ebenso scheint auch für den Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 160—161° die Formel eines sym. Di-styryl-di-9-fluorenyl-äthans (Konstitution entsprechend dem oben formulierten Natriumadditionsprodukt) wahrscheinlicher, eine Formel, welche die Existenz einer ganzen Reihe von Isomeren voraussehen läßt, da zwei Doppelbindungen und zwei asym. Kohlenstoffatome zum Auftreten von cis-trans Formen sowie von Meso- und Racemkörpern Veranlassung geben können.

So scheint uns auch die Auffindung eines Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 204° ihre Erklärung zu finden, den wir auf folgende Weise in allerdings geringer, zu näherer Untersuchung nicht ausreichender Menge isolierten: Die ätherische Lösung, aus welcher der Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 255° ausgefallen war, hinterließ beim Eindampfen ein zähes Öl, das nach längerem Stehen mit Methylalkohol bei 0° erstarrte. Der so erhaltene, rosafarbene Körper wurde durch Verreiben mit wenig kaltem Aceton von den färbenden Verunreinigungen befreit, abgesaugt und aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Schmelzp. 204°.

Wir möchten besonders darauf aufmerksam machen, daß der Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 255°, der bei der Natriumaddition als fast ausschließliches Produkt erhalten wird, bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam nur in recht bescheidenem Maße auftritt. Die Tatsache, daß Hydrierung mittels Aluminiumamalgam und auch mit den anderen üblichen Reduktionsmitteln oftmals zu Produkten führen, welche räumlich isomer sind mit den entsprechenden Verbindungen, die wir auf dem Weg über die Alkaliadditionsprodukte erhalten, findet im Kapitel 1 des II. Teils (S. 99) die notwendige Besprechung.

B 9. *Dixanthylen.* $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$.

Das Dixanthylen wurde als Analogon des Di-biphenylenäthens (B 5) untersucht, von dem es sich in auffälliger Weise durch die fast völlige Farblosigkeit (wenigstens bei Zimmer-

Digitized by Google

temperatur) unterscheidet. Darstellung nach Gurgenjanz und v. Kostanecki.[1]) Die ätherische Lösung färbte sich mit Natriumpulver in kurzer Zeit leuchtend scharlachrot. Beim Versetzen mit Alkohol wurde eine ganz schwach gelbliche Lösung erhalten, aus der sich beim Einengen verfilzte Nädelchen abschieden, die einen schwach bläulichen Oberflächenschimmer besaßen. Die Substanz ist in Xylol und Schwefelkohlenstoff spielend, in Benzol ziemlich löslich. Aus Benzin (90—100°) erhält man sie in völlig farblosen, langen, rechteckigen Stäbchen vom Schmelzp. 209°. Die Schmelze ist schwach grün, erstarrt aber völlig farblos. Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung zeigten, daß das bereits von Fosse[2]) kurz erwähnte 9,9'-Dixanthyl, $(OC_{12}H_8):CH—CH:(C_{12}H_8O)$, vorlag, für das der Schmelzpunkt 204—205° angegeben wird.

0,0900 g Subst.: 0,2838 g CO_2, 0,0402 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O_2$	Ber.	C 86,2	H 5,0
	Gef.	„ 86,0	„ 5,0.

0,0784 g Substanz verursachten in 12,76 g Benzol eine Depression von 0,088°. Ber. 362. Gef. 356.

Das *Natriumsalz* der analogen *Carbonsäure* bildete ein gelbes Krystallpulver. Die wäßrige Lösung erstarrte beim Ansäuern breiig. Die Säure wurde abgesaugt und auf Schamotte getrocknet. Sie ist in Aceton, Dioxan, Methylalkohol, Chloroform und Essigester spielend löslich. Aus 50-proc. Essigsäure kann sie in gelblichen Flocken erhalten werden; am besten krystallisiert man sie aus wenig Benzol um. Man erhält so ein schwach gelbliches, schnell absitzendes Krystallpulver, das sich bei 189° scharf und plötzlich unter Rotbraunfärbung völlig zersetzt. Die vorliegende *9,9'-Di-xanthyl-9,9'-di-carbonsäure*[3]) wurde zur Analyse in der Trockenpistole (Alkohol) getrocknet.

0,1024 g Subst.: 0,2801 g CO_2, 0,0366 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_6$	Ber.	C 74,7	H 4,0
	Gef.	„ 74,6	„ 4,0.

[1]) B. 28, 2310 (1895); vgl. Arndt, Scholz u. Nachtwey, B. 57, 1903 (1924). [2]) Bl. [3] 35, 1005 (1906).

[3]) Ganz neuerdings (Conant u. Garvey, Am. Soc. 49, 2080 (1927)] ist an Dixanthylen mittels Kalium-Natriumlegierung Alkali addiert worden. Die mit Kohlendioxyd entstehende Säure konnte von den Verfassern nicht gereinigt werden; sie färbte sich bei 125° dunkel und zersetzte sich bei 155°.

Digitized by Google

B 10. *1,5-Di-phenyl-3-benzhydryliden-pentadien-(1,4)* (Formel I).

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Staudingerschen[1]) Vorschrift durch Zusammenschmelzen des Dibenzylidenacetons mit Diphenylketen-chinolin erhalten. Es reagiert schnell mit dem Natrium unter Bildung einer weinroten, undurchsichtigen Flüssigkeit. Die ätherische Lösung ergab nach dem Zersetzen mit Alkohol ein hellgelbes, in der Kälte zähes Öl, das nach einer Vakuumdestillation sehr bald krystallisierte. Durch Aufstreichen auf Schamotte wurden schwach gelbliche, durchsichtige, viereckige Tafeln vom Schmelzp. 151—152° erhalten. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß pro Molekül zwei Atome Natrium addiert worden waren, daß also das *1,5-Di-phenyl-3-benzhydryl-pentadien-(1,4)* (II) vorlag.

0,0252 g Substanz verursachten in 12,11 g Benzol eine Depression von 0,027°. $C_{30}H_{26}$ Ber. 386 Gef. 393.

I $\begin{matrix} C_6H_5.CH{=}CH \\ C_6H_5.CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$. II $(C_6H_5{-}CH{=}CH)_2{:}CH{-}CH{:}(C_6H_5)_2$.

III $(C_6H_5{-}CH{=}CH)_2{:}C(COOH){-}C(COOH){:}(C_6H_5)_2$.

Die entsprechende Carbonsäure, die in unreinem Zustande gelbliche Flocken bildete, erwies sich als in allen Lösungsmitteln leicht löslich; aus Benzol kam sie ölig und ließ sich nicht zur Krystallisation bringen. Zur Reinigung wurde die auf Schamotte getrocknete rohe Säure daher wiederholt mit kaltem Benzol behandelt, wobei sie als schneeweißes, am Glas haftendes Krystallpulver hinterblieb. Dieses schmolz bei 215° unter heftiger Gasentwicklung zu einer hellgelben Flüssigkeit. Die Säure darf nicht bei erhöhter Temperatur getrocknet werden, da sie sich sonst oberflächlich unter Blaugraufärbung zersetzt. Die Analyse erwies, daß die 1,1-Di-styryl-2,2-diphenyl-äthan-1,2-dicarbonsäure (III) vorlag.

0,2110 g Subst.: 0,6251 g CO_2, 0,1084 H_2O.

$C_{32}H_{26}O_4$	Ber.	C 81,0	H 5,5
	Gef.	„ 80,8	„ 5,7.

[1]) B. **41**, 1496 (1908).

Digitized by Google

B 11. *1,5-Di-styryl-3-benzhydryliden-pentadien-(1,4)* (IV).[1])

Darstellung: 9 g Azibenzil[2]) (aus Äther umkrystallisiert, Schmelzpunkt 63°) werden mit 11 g Di-cinnamyliden-aceton in 100 ccm Xylol 3 Stunden in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre gekocht. Beim Abdampfen des Xylols im Vakuum hinterbleibt ein braunes Öl, das mit Eisessig stehen gelassen, sich in kurzer Zeit in ein leuchtendgelbes Krystallpulver verwandelt. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigester (unter Kohlendioxyd) liefert 8,5 g reines Material vom Schmelzp. 149°.

IV $\begin{matrix} C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH \\ C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$,

V $(C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH)_2{:}\,CH{-}CH{:}(C_6H_5)_2$,

VI $(C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH)_2{:}C(COOH){-}C(COOH){:}(C_6H_5)_2$.

VII $\begin{matrix} (CH_3)_2{:}C{=}CH \\ (CH_3)_2{:}C{=}CH \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2$.

Mit Natrium entsteht zuerst eine tief grüne, dann eine schwarz erscheinende, grünstichig blaue Lösung.

Der Ätherrückstand der mit Alkohol entfärbten Lösung bildete schwach gelbliche Drusen seideglänzender Nädelchen; ebensolche Krystalle erhielt man beim Umkrystallisieren aus Propylalkohol oder Benzin. Das bei 140° schmelzende Produkt, das zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurde, war durch Aufnahme von 2 Atomen Natrium pro Molekül Fulven entstanden; es lag in ihm also das 1,9-Diphenyl-5-benzhydryl-nonatetraen-(1,3,6,8) (V) vor.

0,1014 g Subst.: 0,3459 g CO_2, 0,0630 g H_2O.

$C_{34}H_{30}$	Ber.	C 93,1	H 6,9
	Gef.	„ 93,0	„ 6,9.

0,0457 g Substanz verursachten in 16,42 g Benzol eine Depression von 0,033°. $C_{34}H_{30}$ Ber. 438. Gef. 430.

Die aus dem alkaliorganischen Produkt erhaltene *Carbonsäure* bildete in unreinem Zustande gelbe, schwer filtrierbare Flocken. Sie ließ sich nicht in krystallisierten Zustand bringen, sondern wurde beim Umlösen aus Methylalkohol als gelbliches Pulver erhalten, das bei 127° zu einer blasendurchsetzten Flüssigkeit zusammensank. Die Analyse der im Vakuum bei 56° getrockneten Substanz stimmte trotzdem befriedigend

[1]) Staudinger, B. 41, 1499 (1908). Vgl. B. 44, 1622 (1911).
[2]) Curtius, B. 22, 2163 (1898).

Digitized by Google

auf die erwartete *1,9-Diphenyl-5-[di-phenyl-methan-säure]-nonatetraen-(1,3,6,8)-carbonsäure-(5)* (VI).

0,1213 g Subst.: 0,3643 g CO_2, 0,0607 g H_2O.

$C_{36}H_{30}O_4$	Ber.	C 82,1	H 5,7
	Gef.	„ 81,9	„ 5,6.

B 12. *1,7-Di-methyl-4-methylen-heptadien-(2,5)*[1] (VII, S. 69).

Darstellung: Wir ließen 0,8 Mol Phoron in ätherischer Lösung auf 1 Mol Methylmagnesiumjodid einwirken und destillierten das nach den Fellenbergschen Angaben schließlich erhaltene gelbliche Öl so oft über Natrium im Vakuum (41 mm), bis es vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 74° siedete. Das Natrium bedeckte sich jedesmal dabei mit einer gelbroten Kruste. Eine sofort nach der letzten Destillation gemachte Analyse bewies, daß der gesuchte Kohlenwasserstoff vorlag.

0,1864 g Subst.: 0,6008 g CO_2, 0,1966 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$	Ber.	C 88,2	H 11,8
	Gef.	„ 87,9	„ 11,8.

VIII $\begin{matrix}(CH_3)_2:C=CH\\(CH_3)_2:C=CH\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}CH=C:(CH_3)_2\\CH=C:(CH_3)_2\end{matrix}$.

Das Fulven reagierte mit Natrium außerordentlich schnell unter Bildung einer wenig intensiv gefärbten rötlich gelben Lösung. Eine tiefe Färbung war bei dem rein aliphatischen Aufbau des Körpers von vornherein unwahrscheinlich. Beim Zersetzen mit Alkohol entstand ein hellgelbes, leichtflüssiges Öl, das nach mehrmaliger Vakuumdestillation schließlich als ganz schwach gelbliche Flüssigkeit konstant unter 58 mm Druck bei 195—196° überging. Der neue Körper besitzt einen sehr angenehmen, an Campher erinnernden Geruch, der ganz verschieden ist von dem gleichfalls terpenähnlichen Geruch des Ausgangsmaterials, und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine nicht sehr charakteristische, aber beständige gelbrote Färbung. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bewiesen, daß der Körper das *1,10-Di-methyl-4,7-di-[β,β-dimethyl-vinyl]-dekadien-(2,8)* (VIII) darstellte.

0,1867 g Subst.: 0,5983 g CO_2, 0,2119 g H_2O.

$C_{20}H_{34}$	Ber.	C 87,6	H 12,4
	Gef.	„ 87,4	„ 12,7.

0,1451 g, 0,2755 g Substanz verursachten in 14,50 g, 14,50 g Benzol eine Depression von 0,190, 0,354°. $C_{20}H_{34}$ Ber. 274. Gef. I 269, II 274.

[1]) Fellenberg, B. 37, 3580 (1904).

Digitized by Google

Die aus dem Natriumadditionsprodukt erhaltene Carbonsäure, deren Natriumsalz schwach gelbliche Flocken bildete und sehr zur Bildung übersättigter ätherischer Lösungen neigte, ist flüssig, wie nach der Lagerung der Doppelbindungen zu erwarten war. Da es auch nicht gelang, gut charakterisierte Derivate der Säure zu erhalten, wurde einfach so verfahren: Das Natriumsalz, wie es durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in die filtrierte Lösung des Additionsproduktes erhalten wurde, wurde abfiltriert, nachdem durch Zusatz einiger Tropfen Wasser die Übersättigung aufgehoben worden war. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und dem Trocknen in der Trockenpistole (Wasser) wurde durch Natriumbestimmung festgestellt, daß das neutrale Natriumsalz der *1,10-Di-methyl-4,7-di-[β,β-dimethyl-vinyl-dekadien]-(2,8)-di-carbonsäure-(4,7)* vorlag.

0,1864 g, 0,2358 g Subst.: 0,0637 g, 0,0824 g Na_2SO_4.

$C_{22}H_{32}O_4Na_2$ Ber. Na 11,33 Gef. Na 11,06, 11,31.

Kapitel 3. Das Verhalten von aromatischen Acetylenen gegen Alkalimetall.

Die Erfahrungen über Alkaliadditionsfähigkeit von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen regten uns begreiflicherweise auch an, dreifache Kohlenstoffbindungen auf ihr Verhalten gegen Alkalimetall zu prüfen. Als gegebenes Ausgangsmaterial diente uns *Tolan*. Die erhaltenen Resultate waren so lange unbefriedigend, als wir Natriummetall zur Verwendung brachten. Zwar fand sichtliche, wenn auch sehr langsame Einwirkung statt, denn die farblose, ätherische Lösung des Tolans wurde beim Schütteln mit Natriumpulver schwach blaurot, eine Farbe, die durch etwa 4-wöchiges Schütteln des Gefäßes in ein dunkles Braun überging. Die Aufarbeitung mit Alkohol führte aber zu sehr vielen Schmieren, denen nur eine so minimale Menge eines Körpers vom Schmelzp. 295° entrungen werden konnte, daß von Aufklärungsversuchen für diesen definierten Körper abgesehen werden mußte[1]) (Versuch 2).

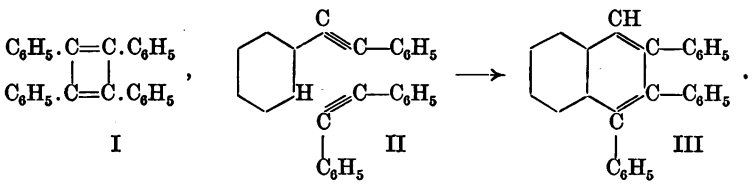
[1]) Kürzlich haben Ott und Schröter, B. 60, 642 (1927) ebenfalls versucht, Natrium an Tolan zu addieren. Neben unverändertem Ausgangsmaterial erhielten sie nur ein Harz, in welchem sie ein Gemisch von Polystilbenen vermuten. Wir glauben, daß die Arbeitsbedingungen, welche von den Autoren eingehalten wurden, auch in günstiger gelegenen Fällen zu keinem befriedigenden Resultat führen können.

Digitized by Google

Die günstigen Erfahrungen, welche wir in zahlreichen anderen Fällen bei Verwendung von Lithium an Stelle von Natrium gemacht haben, veranlaßten uns, den Additionsversuch mit Lithium zu wiederholen. In der Tat war hier das Reaktionsbild ein wesentlich günstigeres. Die Umsetzung vollzog sich bedeutend schneller und war schon nach 4 Tagen praktisch vollendet. Das gebildete, größtenteils ausgeschiedene braune Reaktionsprodukt entfärbte sich auf Zusatz von Alkohol; die Lösung hinterließ beim Abdampfen ein fast ganz zu seideglänzenden Nadeln erstarrendes Öl, die nach dem Waschen mit Methylalkohol und Umkrystallisieren aus Benzin glasklar waren und bei 151° schmolzen. Einen weiteren Anteil derselben Substanz lieferte uns das zuerst vom Rohprodukt abgesaugte Öl beim Verreiben mit Benzin. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigten, daß ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{28}H_{20}$ vorlag, daß somit eine Reaktion unter Zusammentritt zweier Moleküle Tolan stattgefunden hatte (Versuch 3). Umsetzung des alkaliorganischen Materials mit Kohlendioxyd führte zur Gewinnung einer Monocarbonsäure von der Formel $C_{29}H_{20}O_2$ und einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{30}H_{20}O_3$, zweifellos eines Anhydrids einer Dicarbonsäure (Versuch 4).

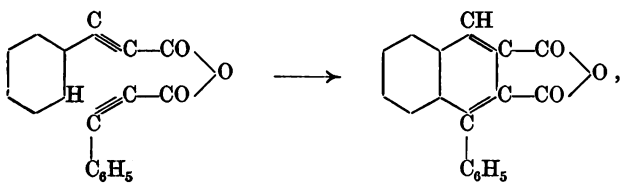
Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs $C_{28}H_{20}$ fände wohl eine einfache Deutung durch die Annahme, daß eine Verbindung der Konstitution I vorliegt. Abgesehen aber davon, daß für die zugehörige Lithiumverbindung bei dieser Annahme eine sinngemäße Formulierung unmöglich wäre — müßte in ihr doch Wasserstoff der Benzolringe durch Lithium substituiert sein —, läßt auch ein angestellter Hydrierungsversuch diese Formulierung nicht zu. Denn ein Körper obiger Konstitution müßte bei der Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff zweifellos am Cyclobutadienring Wasserstoff aufnehmen, was unsere Verbindung keineswegs tut. Eine durchaus befriedigende Formulierung für den Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ ergibt sich unseres Erachtens, wenn man einen Übergang vom Tolan (II) zum *Triphenylnaphtalin* (III) annimmt:

Digitized by Google

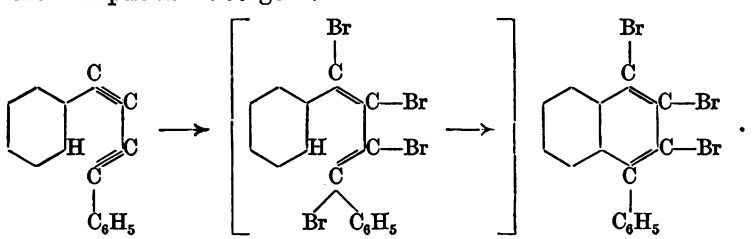


I II III

Abgesehen davon, daß letztere Formel, wie gezeigt werden soll, mit unseren experimentellen Ergebnissen in bester Übereinstimmung steht, bestärkt uns in unserer Annahme noch die Tatsache, daß Übergänge aus der Phenylacetylenreihe in die Naphtalinreihe nicht unbekannt sind. So haben zuerst Michael und Bucher[1]) einen ganz glatten Übergang vom Phenyl-propiolsäure-anhydrid in das Anhydrid der 1-Phenyl-naphtalin-2,3-dicarbonsäure aufgefunden



und außerdem wurde von F. Straus[2]) festgestellt, daß Diphenyldiacetylen bei der Bromierung in 1-Phenyl-2,3,4-tribrom-naphtalin übergeht.

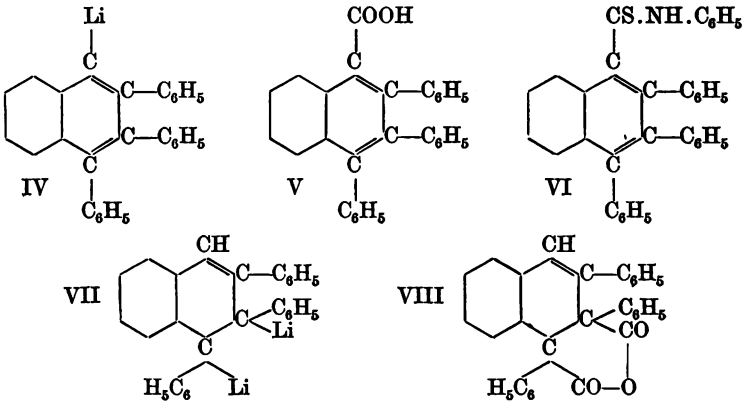


Die Vorgänge, die sich bei der Lithiumeinwirkung vollziehen, erklären sich nun ganz ungezwungen in folgender Weise. Es findet in erster (experimentell nicht abtrennbarer) Phase Bildung von Triphenylnaphtalin statt. Dieser Kohlenwasserstoff reagiert mit dem Lithium nun nach zwei Richtungen: Einerseits findet Substitution des Wasserstoffatoms in 4-Stellung statt; ein anderer Teil des Triphenylnaphtalins

[1]) Am. **20**, 89 (1898). [2]) A. **342**, 199, 233 (1905).

Digitized by Google

geht mit dem Lithium in 1,2-Stellung Addition ein. Vom erstgenannten Produkt (IV) stammt das von uns nach der Zersetzung mit Alkohol isolierte Triphenylnaphtalin, ferner die



Monocarbonsäure $C_{29}H_{20}O_2$ (V) und außerdem ein von uns durch Umsetzung mit Phenylsenföl (Versuch 5) gewonnenes Monothioanilid (VI). Das Lithium-*Additions*produkt VII hingegen liefert bei der Kohlendioxydbehandlung das Salz einer Dicarbonsäure, die in freiem Zustande zu dem von uns isolierten Säureanhydrid VIII wird. Daß am gleichen Molekül des Triphenylnapthalins nicht gleichzeitig Addition und Substitution eintritt, kann deshalb keineswegs überraschen, weil, wie auch in Kapitel 2 schon hervorgehoben worden ist, die Aufnahmefähigkeit von Kohlenwasserstoffen für Alkalimetall mit der Reaktion an *einer* Stelle des Moleküls normalerweise erschöpft ist. Erscheint somit der Reaktionsverlauf zwischen Lithium und Tolan und die Konstitution des Kohlenwasserstoffs $C_{28}H_{20}$ und seiner Derivate hinreichend geklärt, so bietet uns die Erklärung der folgenden weiteren Beobachtungen doch noch Schwierigkeiten. Unsere in anderen Fällen gemachten Erfahrungen ließen uns erwarten, daß Behandeln der Lithiumverbindung VII mit metallischem Quecksilber (Versuch 6) und ebenso mit Jod (Versuch 7) zu dem Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ vom Schmelzp. 151° führen würde. Merkwürdigerweise ist das nicht der Fall; wir erhielten nämlich wohl einen Kohlenwasserstoff von der erwarteten Zusammensetzung $C_{28}H_{20}$, der aber

Digitized by Google

den Schmelzp. 227° besitzt und somit isomer mit unserem 1,2,3-Tri-phenyl-naphtalin vom Schmelzp. 151° ist. Da wir keine rechte Möglichkeit sehen, diese Isomerie als Metamerie aufzufassen, neigen wir dazu, die Erklärung in der Annahme einer Ringneigung beim System des Naphtalins zu suchen, wodurch ohne weiteres die Möglichkeit räumlicher Isomerie gegeben würde. Wir betonen aber ausdrücklich, daß dies nur ein vorläufiger Erklärungsversuch sein soll, der im Gegensatz zu dem im Kapitel 3 des II. Teils über Ringneigung in gewissen kondensierten Systemen Ausgesagten von uns selbst als durchaus hypothetisch betrachtet wird.

Interessant ist folgende, gemeinsam mit Ottilie Blum gemachte Beobachtung: Wenn man as. Diphenyl-dichlor-äthylen oder as. Diphenyl-dibrom-äthylen mit Lithium in der gewohnten Weise behandelt, so erhält man nach der Einwirkung von Alkohol neben undefinierten Substanzen das gleiche Triphenylnapthalin, welches auf dem Wege der Behandlung von Tolan mit Lithium von uns gewonnen worden ist. Daraus ist zu schließen, daß der gechlorte Kohlenwasserstoff durch die Metalleinwirkung sein Halogen verliert und auf dem Wege über ein unbeständiges Produkt mit zweiwertigem Kohlenstoff zu Tolan wird.

$$(C_6H_5)_2:C{=}CCl_2 \xrightarrow{Li} (C_6H_5)_2:C{=}C\!< \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5 \ .$$

Die Reaktion steht also in Analogie mit der von Lipp[1]) beobachteten Verwandlung von Diphenylvinylbromid in Tolan.[2])

Unser Wunsch, durch Untersuchungen an anderen Acetylenkohlenwasserstoffen unsere Kenntnisse über das Verhalten der dreifachen Bindung gegen Alkalimetall noch zu erweitern und zu vertiefen, hat in Versuchen mit p,p'-Dimethoxy-tolan (Versuch 9) und Diphenyldiacetylen (Versuch 10) keine Erfüllung gefunden. Dimethoxytolan reagiert nämlich unter unseren Versuchsbedingungen mit Lithium so langsam,

---

[1]) B. 56, 567 (1923).

[2]) Da wir die Versuche in dieser Richtung nicht fortzusetzen gedenken, geben wir die bisherigen Resultate im experimentellen Teil (Versuch 8) dieses Kapitels wieder.

Digitized by Google

daß ein 4 Wochen langes Schütteln des Versuchsgefäßes nur minimale Mengen eines (dunkelroten) alkaliorganischen Produktes lieferte. Diphenyldiacetylen dagegen ging bei Einwirkung von Lithium und ebenso von Natrium einfach in polymeren, gegen das Metall nicht reaktionsfähigen Zustand über.

Versuchsteil.

Versuche mit Tolan. (Mitbearbeitet von *Ilse Rodloff.*)

1. *Zur Darstellung von Tolan.* Unter den verschiedenen Methoden der Tolangewinnung hat sich als die weitaus beste die Oxydation von Benzildihydrazon mit Quecksilberoxyd erwiesen, die nach der Gleichung

$$C_6H_5.C:(N.NH_2)—C:(N.NH_2).C_6H_5 + 2HgO$$
$$\longrightarrow 2Hg + 2H_2O + 2N_2 + C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5$$

verläuft und von uns in Anlehnung an eine kurze Bemerkung von Curtius und Thun[1]) nach folgender Vorschrift ausgeführt wurde:

117 g Benzildihydrazon vom Schmelzp. 152—153° (erhalten durch 60stündiges Kochen von 105 g Benzil und 60 ccm (ber. 50 ccm) Hydrazinhydrat in 300 ccm Propylalkohol, Erkaltenlassen, Absaugen und Waschen mit Alkohol) werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben in 500 ccm Benzol suspendiert und 250 g Quecksilberoxyd (gefällt) in kleinen Portionen zugefügt. Nach dem ersten Zusatz wärmt man gelinde an, bis die unter Gasentwicklung und Graufärbung der Masse verlaufende Reaktion einsetzt; bei den weiteren Zusätzen tritt stets von selbst sehr lebhafte Reaktion auf, die erst bei den allerletzten Portionen etwas schwächer wird. Nach Beendigung der Umsetzung läßt man eine Stunde stehen, gießt die trübe gelbrote Lösung ab, trocknet mit Chlorcalcium, das auch etwas suspendierten Quecksilberschlamm mit niederschlägt, und dampft das Lösungsmittel ab. Vakuumdestillation liefert ein bei 19 mm und 170° (Badtemperatur 190—200°) siedendes Öl, das quantitativ zu einer harten, farblosen Krystallmasse vom Schmelzp. 58—59° erstarrt. Ausbeute: 67 g = 75 Proc. d. Th.

2. *Einwirkung von Natrium auf Tolan.*

Die Reaktion von Tolan mit Natrium verlief außerordentlich träge. Im Verlauf von 8 Tagen wurde die Lösung schwach bläulichrot; nach vier Wochen war sie dunkelbraun. Die Umsetzung mit Alkohol lieferte

[1]) J. pr. [2] **44**, 171 (1891).

Digitized by Google

eine in der Durchsicht braune, in der Aufsicht grüne Lösung, die ein grünliches Öl hinterließ. Längeres Stehen mit Aceton bewirkte die Abscheidung einer geringen Menge krystallisierter Substanz, die durch scharfes Absaugen nach Möglichkeit von der dicken Flüssigkeit getrennt, mit Benzin durchgearbeitet und dann aus wenig Anisol umkrystallisiert wurde. Farbloses, schweres Krystallpulver, das bei 295° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmolz. Auf eine nähere Untersuchung wurde wegen der minimalen Ausbeute verzichtet.

Einwirkung von Lithium auf Tolan.

Die Reaktion des Lithiums[1]) setzt fast momentan ein; sie führt zu einer undurchsichtigen, tiefbraunen Lösung und einem ebensolchen Niederschlag. Reaktionsdauer: 3 Tage.

3. *Umsetzung mit Alkohol.* Die übliche Aufarbeitung der nach dem Abgießen vom überschüssigen Lithium mit Alkohol entfärbten Lösung lieferte ein Öl, das sehr bald zu seideglänzenden Nadeln erstarrte. Sie wurden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert. Lange, glasklare Nadeln vom Schmelzp. 151°: *Triphenylnaphtalin.*

0,1272 g, 0,1300 g Subst.: 0,4400, 0,4500 g CO_2 und 0,0646 g, 0,0679 g H_2O.

$C_{28}H_{20}$	Ber.	C 94,5		H 5,5	
	Gef.	„ 94,3	94,4	„ 5,7	5,8.

0,2538 g, 0,5032 g Substanz verursachten in 17,64 g, 17,64 g Benzol eine Depression von 0,209, 0,420°. $C_{28}H_{20}$ Ber. 356. Gef. I 351, II 346.

[1]) An dieser Stelle sei die Handhabung des Lithiums beschrieben. Unser Material bestand aus großen, runden Stangen, die zunächst zu breiten Platten ausgehämmert und dann zerschnitten wurden. Die so erhaltenen, flachen Säulen wurden in einer mit Petroläther zur Hälfte gefüllten Stöpselflasche aufbewahrt und erst vor der Verwendung zu dünnen Blechen gehämmert, mit Benzol abgespült und mit der Schere zu kleinen Schnitzeln zerschnitten und zwar über einem Trichter, durch den das zerkleinerte Lithium direkt in das Reaktionsgefäß hineinfallen konnte.

Beim Dekantieren vom Lithium, das bekanntlich auf Äther schwimmt, ist es ratsam, den seitlichen Ansatz der Stickstoffröhre nur so weit zu öffnen, daß die Lithiumschnitzel die Öffnung nicht passieren können. Lösungen oder Suspensionen von lithiumorganischen Verbindungen enthalten stets Lithiumstaub, so daß beim Zersetzen mit Alkohol wegen der Lebhaftigkeit des Aufsiedens Vorsicht am Platze ist.

Digitized by Google

Für die Triphenylnaphtalinformel spricht auch die Beständigkeit gegen Palladium und Wasserstoff: 2 g Substanz wurden mit 1 g 5-proc. Palladium-Bariumsulfat in 20 ccm Propylalkohol 3 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Die filtrierte Lösung erstarrte zu einem Brei wolliger Nädelchen, die durch Mischprobe als Ausgangsmaterial erwiesen wurden.

Demgegenüber fand bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol eine Einwirkung statt. Das amorphe, bei etwa 75° schmelzende Produkt ergab die Analysenwerte C = 92,3 Proc., H = 6,6 Proc. Der Wasserstoffwert würde einer Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen entsprechen, was mit der Triphenylnaphtalinformel in guter Übereinstimmung stehen würde.

Ein Ansatz von Tolan mit Lithium hatte zufällig vor der Aufarbeitung mehrere Jahre gelegen. Der Äther hinterließ in diesem Falle ein zähes, rötliches Öl, das beim gründlichen Durcharbeiten mit Aceton krystallisierte. Aus Propylalkohol erhielten wir fedrige Aggregate von Nädelchen vom Schmelzpunkt 192°. Es lag ein Isomeres des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs vor, das ebensowenig wie dieser von Palladium und Wasserstoff und von Brom verändert wird.

0,1291 g, 0,1311 g, 0,1303 g Subst.: 0,4470 g, 0,4522 g, 0,4496 g CO_2 und 0,0647 g, 0,0700 g, 0,0688 g H_2O.

$C_{28}H_{20}$	Ber.	C 94,5			H 5,5		
	Gef.	„ 94,4,	94,1,	94,1	„ 5,6,	6,0,	5,9.

0,2438 g, 0,5167 g Substanz verursachten in 17,64 g, 17,64 g Benzol eine Depression von 0,209, 0,427°. Ber. 356. Gef. I 338, II 350.

4. *Umsetzung mit Kohlendioxyd.* Die Umsetzung mit trocknem Kohlendioxyd wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Die Masse wurde durch eine Nutsche ohne Filter (die das Lithium zurückhielt) in Wasser eingegossen, wobei glatte Lösung eintrat. Aus der ätherischen Schicht wurde stets in geringer Menge das Triphenylnaphtalin vom Schmelzpunkt 151° isoliert. Beim Ansäuern der (durch Erwärmen von gelöstem Äther befreiten) wäßrigen Schicht entstand eine grünliche Fällung, die auf Ton getrocknet wurde. Die zwei in ihr enthaltenen Substanzen wurden folgendermaßen isoliert: Beim Auskochen mit Benzol hinterblieb ein Rückstand,

Digitized by Google

der durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in schwach gelblichen, vierseitigen Prismen erhalten wurde. Schmelzp. 258° unter Gasentwicklung. Zur Analyse wurde die Substanz, in der die *2,3,4-Triphenyl-naphtalin-1-carbonsäure* (V) vorlag, 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,1007 g, 0,0886 g Subst.: 0,3216 g, 0,2830 g CO_2 und 0,0495 g, 0,0435 g H_2O.

$C_{29}H_{20}O_2$	Ber.	C 87,0		H 5,0	
	Gef.	„ 87,1,	87,1	„ 5,5,	5,5.

Aus dem Benzol hinterblieb ein fester, amorph aussehender Körper. Jedoch erhielten wir ihn in schönen, farblosen Krystallen bereits bei gründlichem Durcharbeiten mit Eisessig in der Reibschale. Aus Eisessig erschien er in zu Drusen vereinigten rechteckigen, flimmernden Täfelchen, die an der Luft ihren Glanz verloren. Schmelzp. 270° ohne Gasentwicklung. Zur Analyse wurde der Körper, in dem das Anhydrid der *3,4-Dihydro-2,3,4-triphenyl-naphtalin-3,4-dicarbonsäure* (VIII) vorlag, 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet.

0,0673 g, 0,1482 g Subst.: 0,2075 g, 0,4570 g CO_2 und 0,0325 g, 0,0689 g H_2O.

$C_{30}H_{20}O_3$	Ber.	C 84,1		H 4,7	
	Gef.	„ 84,1,	84,1	„ 5,4,	5,2.

5. *Umsetzung mit Phenylsenföl.* Das aus 6 g Tolan erhaltene Produkt wurde mit 2,5 ccm Phenylsenföl versetzt, wobei äußerst heftige Reaktion eintrat. Das braune Gemisch wurde über Nacht sich selbst überlassen und dann mit Wasser behandelt, wobei die braunen Krystalle, die sich an den Wänden abgeschieden hatten, wieder verschwanden. Aus dem Äther hinterblieb eine braune Schmiere, die, mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther stehengelassen, innerhalb einiger Minuten herrlich schimmernde Krystalle abschied. Diese wurden abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Lange, gelbliche, prismatische Stäbe vom Schmelzp. 280—281°. Das vorliegende *Thioanilid* der *2,3,4-Triphenyl-naphtalin-1-carbonsäure* (VI) wurde 2 Stunden i. V. (Xylol) getrocknet.

Digitized by Google

0,0913 g Subst.: 0,0431 g $BaSO_4$.

$C_{35}H_{25}NS$ Ber. S 6,5 Gef. S 6,5.

6. *Umsetzung mit Quecksilber.* Beim Schütteln des Additionsproduktes in ätherischer Lösung bzw. Suspension mit Quecksilber trat innerhalb einiger Tage fast völlige Entfärbung ein. Der Äther hinterließ nach dem Durchschütteln mit Wasser und Trocknen beim Eindampfen eine bräunliche Krystallmasse. Aus Essigester feine, gelbliche, seideglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 227°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

0,0515 g Subst.: 0,1781 g CO_2, 0,0249 g H_2O.

$C_{28}H_{20}$ Ber. C 94,5 H 5,5
Gef. „ 94,3 „ 5,4.

0,0498 g Substanz verursachten in 0,5249 g Campher eine Depression von 11,2°. $C_{28}H_{20}$. Ber. 356. Gef. 339.

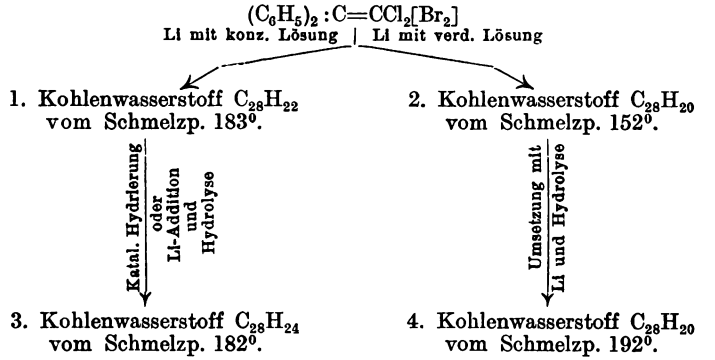
7. *Umsetzung mit Jod.* Derselbe Körper wie mit Quecksilber wurde in besserer Ausbeute bei der Umsetzung der alkaliorganischen Verbindung, die zu diesem Zwecke vom Lithium nicht abdekantiert zu werden brauchte, mit Jod erhalten. Bei dieser Umsetzung mußte gut gekühlt werden, da sich das Reaktionsgemisch beträchtlich erwärmte. Nach der Entfärbung wurde es noch einige Zeit sich selbst überlassen und dann mit wäßrigem Natriumthiosulfat behandelt. Die rot-grün-dichroitische ätherische Schicht hinterließ ein braunes Öl, das beim Reiben breiig erstarrte. Die bräunliche Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Benzin gewaschen und zweimal aus Anisol oder Essigester umkrystallisiert. Seideglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 227°, die mit der oben beschriebenen Substanz identifiziert wurden.

8. *Einwirkung von Lithium auf Diphenyl-dichlor-(dibrom)-äthylen.*[1]) (Bearbeitet von *Ottilie Blum.*) Die mit dem Tolan erhaltenen Resultate haben für uns, wie schon im theoretischen Teil angedeutet, noch dadurch eine gewisse Bedeutung er-

[1]) Darstellung aus Chloral bzw. Bromal, Benzol und konz. Schwefelsäure und durch Salzsäureabspaltung aus dem 1,1,1-Tri-chlor- bzw. -brom-2,2-di-phenyl-äthan nach Baeyer, B. 6, 223 (1873) und Guido Goldschmiedt, B. 6, 985 (1873).

Digitized by Google

langt, daß sie einen Schlüssel für das Verständnis einiger eigenartiger Reaktionen zu liefern scheinen, die sich bei der Einwirkung von Lithium auf as. Diphenyldichloräthylen und Diphenyldibromäthylen abspielen, deren Untersuchung allerdings zu keinem endgültigen Abschluß gelangt ist. Wir sind im Ausmaß unserer Versuche zu dem in nachstehender Übersicht zusammengefaßten Ergebnissen gelangt:


$(C_6H_5)_2:C=CCl_2[Br_2]$
Li mit konz. Lösung
Li mit verd. Lösung
1. Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{22}$ vom Schmelzp. 183°.
2. Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ vom Schmelzp. 152°.
Katal. Hydrierung oder Li-Addition und Hydrolyse
Umsetzung mit Li und Hydrolyse
3. Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{24}$ vom Schmelzp. 182°.
4. Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ vom Schmelzp. 192°.

Sämtliche Kohlenwasserstoffe sind ausgezeichnet charakterisiert und sowohl unter sich verschieden als auch mit bekannten Substanzen derselben Zusammensetzung nicht identisch. Nur die Kohlenwasserstoffe 1 und 4 sind mit den in diesem Kapitel oben beschriebenen Kohlenwasserstoffen vom Schmelzp. 151° und 192° identisch, von denen wenigstens die Konstitution des ersten eindeutig feststeht. Es seien noch die analytischen Daten wiedergegeben.

1. Schwefelsäure färbt schwach gelb, Brom wird addiert.

0,1148 g, 0,1305 g, 0,1206 g, 0,1209 g Subst.: 0,3947 g, 0,4477 g, 0,4145 g, 0,4131 g CO_2 und 0,0643 g, 0,0758 g, 0,0687 g, 0,0675 g H_2O.

$C_{28}H_{22}$ Ber. C 93,9 H 6,1
Gef. „ 94,0, 93,6, 93,7, 93,2 „ 6,3, 6,5, 6,4, 6,2.

0,2650 g Substanz, 17,64 g Benzol: Depression 0,223°. $C_{28}H_{22}$ Ber. 358. Gef. 344.

2. 0,1302 g, 0,1330 g Subst.: 0,4427 g, 0,4534 g CO_2 und 0,0869 g, 0,0832 g H_2O.

$C_{28}H_{24}$ Ber. C 93,3 H 6,7
Gef. „ 92,7, 93,0 „ 7,5, 7,0.

0,2794 g Substanz, 17,64 g Benzol: Depression 0,226°. $C_{28}H_{24}$. Ber. 360. Gef. 357.

Digitized by Google

9. p,p'-Di-methoxy-tolan. Die Darstellung des bereits bekannten[1]) Ausgangsmaterials erfolgte (entsprechend der im Anfang des Kapitels beschriebenen Gewinnung des Tolans) durch Oxydation von *Anisildihydrazon*: 76 g Anisil, nach Staudinger[2]) aus Anisol und Oxalylchlorid mittels Aluminiumchlorid dargestellt (Ausbeute aus 50 g Oxalylchlorid 76 g Anisil) und aus Eisessig umkrystallisiert, werden mit 35 ccm Hydrazinhydrat (120 Proc. d. Th.) in 300 ccm Propylalkohol 60 Stunden gekocht. Dann wird die Flüssigkeit unter Umschwenken erkalten gelassen, wobei sie zu einem Brei feiner Nädelchen erstarrt. Diese werden abgesaugt, mit Alkohol bis zur Farblosigkeit gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 75 g. Schmelzp. 118°. Zur Analyse wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadelbüschel vom Schmelzp. 118°, die 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol) getrocknet wurden.

0,1024 g Subst.: 0,2428 g CO_2, 0,0579 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2N_4$	Ber.	C 64,4	H 6,0
	Gef.	„ 64,7	„ 6,3.

Dimethoxytolan: Es werden 92 g Dihydrazon in 150 ccm Benzol suspendiert und nach gelindem Anwärmen 150 g Quecksilberoxyd in Portionen zugefügt. Nach Beendigung der mit mäßiger Heftigkeit verlaufenden Reaktion wird schnell vom Schlamm abgegossen, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und eingedampft. Der schnell erstarrende, bräunliche Rückstand wird abgesaugt, mit reichlich Äther gewaschen, der die Hauptmenge der färbenden Verunreinigungen aufnimmt, und aus Eisessig umkrystallisiert. Nadeln vom Schmelzp. 145°, die konz. Schwefelsäure wundervoll blaustichig rot färben. Ausbeute: 40 g.

10. Versuche mit dem Diphenyldiacetylen. Die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde mit Natrium und Lithium schnell dunkelbraun, enthielt aber kein alkaliorganisches Produkt, da sie weder durch Alkohol entfärbt wurde noch Kohlendioxyd absorbierte. Beim Abdampfen hinterließ sie einen nicht weiter untersuchten, schwarzen, spröden, glasigen Rückstand.

Das Ausgangsmaterial gewannen wir mühelos nach der eleganten Vorschrift von F. Straus[3]) aus phenylpropiolsaurem Kupfer, bei dessen Darstellung wir folgende Beobachtungen machten: Die Phenylpropiolsäure bereiteten wir uns nach Curtius und Kenngott[4]), indem wir 75 g Zimtsäureäthylester-dibromid zu einem Gemisch von 430 ccm Alkohol und der Auflösung von 75 g Ätzkali in 75 ccm Wasser setzten, 4 Stunden kochten, den Alkohol bei 150° (Ölbad) abdestillierten, den

[1]) Z. B. Wiechell, A. **279**, 338 (1894).

[2]) B. **45**, 1594 (1912); die dortige irrige Schmelzpunktangabe ist H. ch. A. **4**, 331 (1921) korrigiert.

[3]) A. **342**, 224 (1905).

[4]) J. pr. [2] **112**, 319 (1926). Vgl. Liebermann u. Sachse, B. **24**, 4113 (Anm.) (1891).

Digitized by Google

Rückstand in wenig Wasser lösten und mit verdünnter Salzsäure[1]) ansäuerten. Nach wenigen Minuten krystalline Abscheidung, die über Nacht stehengelassen, dann abgesaugt, auf Ton getrocknet und zur Reinigung mit Benzin gründlich verrieben wurde. Ausbeute an reiner Säure: 30 g. Zur Darstellung des Kupfersalzes wurden 110 g Säure in etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Umrühren die Auflösung des doppelten Säuregewichtes Kupfersulfat ($CuSO_4.5H_2O$) in heißem Wasser gegeben und der zeisiggrüne Ausfall nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 130 g.

Kapitel 4. Das Verhalten „aromatischer Bindungen" gegen Alkalimetall.

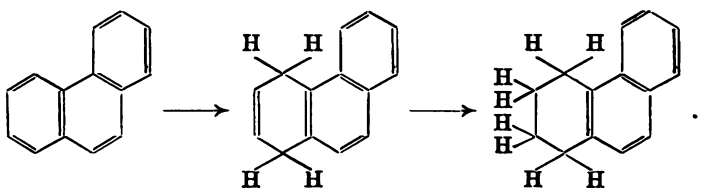
Zu den ersten Untersuchungsobjekten, welche der Prüfung auf Alkalimetalladditionsfähigkeit unterworfen wurden, gehörte das *Anthracen*. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bereits in der ersten Publikation mitgeteilt und finden in Kapitel 3 des II. Teils (S. 134ff.) neuerdings eine eingehende Besprechung. Die vorzügliche Geneigtheit des Anthracens, Natrium aufzunehmen, veranlaßte uns begreiflicherweise, auch das *Phenanthren* in den Kreis unserer Beobachtungen zu ziehen. Auch dieser Kohlenwasserstoff zeigte sich additionsfähig, wenn auch die Umsetzungen hier träger verliefen als beim Anthracen.

Überraschender schon war das Ergebnis, daß auch beim *Naphtalin* Alkalimetalladdition zu erreichen ist. Von den Systemen nicht kondensierter Benzolkerne nahmen wir auf Grund der Tatsache, daß man die Alkalimetalle unter Benzol oder Toluol aufzubewahren pflegt, anfänglich an, daß bei ihnen Additionsversuche von vornherein wohl aussichtslos wären. Es hat uns späterhin aber die Überlegung, daß bei substituierten Benzolkernen, besonders phenylierten, das Gleichgewicht der „aromatischen Bindungen" gestört sein müsse, doch veranlaßt, wenigstens gewisse substituierte Benzole in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Unsere, wie wir zugeben müssen, schwachen Hoffnungen, die wir auf derartige Versuche gesetzt hatten, haben sich in der Tat voll

[1]) Bei Benutzung von verdünnter Schwefelsäure erhielten wir stets reichlich ölige Produkte.

Digitized by Google

erfüllt. Denn wir fanden, daß auch *Biphenyl*, *p-Diphenylbenzol* und *1,2,4,5-Tetraphenylbenzol* durchaus geeignete Ausgangsmaterialien für Alkaliaddition, insbesondere Lithiumaddition bilden. Unsere Ergebnisse auf diesem Gebiet lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Der Additionsverlauf beim Phenanthren ist verschieden, je nachdem, ob man Lithium oder Natrium zur Anwendung bringt. Lithium wird sehr rasch und glatt addiert, und es entsteht eine Dilithiumverbindung. Die durch die Strukturformel des Phenanthrens nahegelegte Erwartung, daß sich 9,10-Addition vollzieht, erfüllte sich nicht. Denn wir stellten fest, daß durch Hydrolyse der Lithiumverbindung ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}$ (Versuch 1) entsteht, der sich durch Palladium und Wasserstoff zu einem Tetrahydrophenanthren absättigen läßt. Eine Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen unter diesen Umständen ist für ein 9,10-Dihydro-phenanthren völlig ausgeschlossen, erklärt sich dagegen gut nach folgendem Schema:



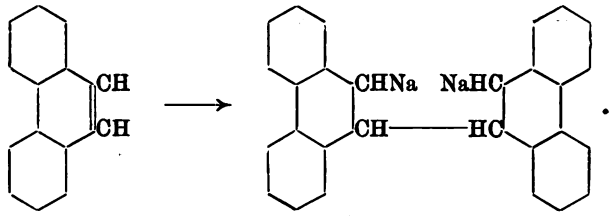
Sichergestellt wird letztere Formel vollends durch das Ergebnis unserer Versuche über die Addition von Lithium an Naphtalin, welche zeigten, daß beim Napthalin Metalladdition in 1,4-Stellung erfolgt. Die Auffassung des Phenanthrens als eines substituierten Naphtalins, die erst vor kurzem von v. Auwers und Kraul[1]) auf Grund ihrer spektrochemischen Versuche an hydrierten Phenanthrenen ausgesprochen worden ist, entspricht dem Additionsverlauf also bestens.

Viel träger als bei Anwendung von Lithium verläuft die Metalladdition des Phenanthrens beim Natrium (Versuch 2). Selbst mehrwöchiges Schütteln mit viel Natriumpulver führte

[1]) A. **443**, 184 (1925). Vgl. A. **430**, 262 (1923).

Digitized by Google

nur zu recht geringer Ausbeute an metallorganischer Verbindung. Der Unterschied ist hier nicht nur ein reaktionskinetischer, denn es zeigte sich, daß die Natriumverbindung in diesem Fall der Lithiumverbindung nicht analog zusammengesetzt war, sondern daß unter Zusammentritt zweier Phenanthrenmoleküle pro Molekül Phenanthren nur 1 Atom Natrium aufgenommen wird. Die geringen Ausbeuten, die wir bei der Einwirkung von Natrium auf Phenanthren stets erhielten, machten es uns unmöglich, aufzuklären, an welcher Stelle die Phenanthrenmoleküle sich binden und das Natrium aufnehmen. Vielleicht ist die Annahme erlaubt, daß der andersartige Reaktionsverlauf auf Addition des Metalls an anderer Stelle im Molekül zurückzuführen ist, daß also z. B. Addition und Kondensation an der 9,10-Stelle erfolgt[1]):

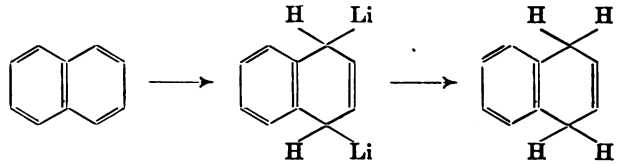


Im Falle des *9,10-Diphenylphenanthrens* jedenfalls findet Natrium- und Lithiumaddition in 9,10-Stellung statt (Versuch 3), was allerdings für das Phenanthren selbst nicht maßgebend ist, da die Belastung ungesättigter Kohlenstoffatome mit mehreren Benzolresten für Alkalimetalladdition besonders günstige Bedingungen schafft.

Was das Naphtalin anlangt, so ist auch hier die Reaktionsfähigkeit des Lithiums derjenigen des Natriums sehr überlegen, so daß wir unsere Untersuchung auf ersteres Metall beschränkt haben. In normaler, glatter Reaktion nimmt Naphtalin 2 Atome Lithium auf und zwar in 1,4-Stellung, was dadurch erwiesen wird, daß diese Lithiumverbindung bei ihrer Hydrolyse das bekannte 1,4-Di-hydronaphtalin bildet (Versuch 4 und 5).

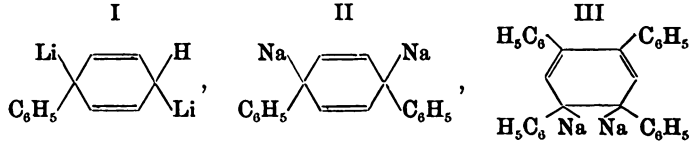
[1]) Daß solcher Unterschied im Verhalten der Kohlenstoffatome 9 und 10 nichts durchaus ungewöhnliches ist, zeigt z. B. das Verhalten von Phenanthren gegen salpetrige Säure. J. Schmidt, B. 33, 3251 (1900).

Digitized by Google



Noch größer erwies sich die Überlegenheit des Lithiums über das Natrium beim Biphenyl. Ätherische Lösung von Biphenyl wurde monatelang mit Natriumpulver geschüttelt, ohne daß sich die geringste Einwirkung vollzog. Metallisches Lithium dagegen wurde recht glatt aufgenommen. Als Reaktionsprodukt bildet sich I (Versuch 6 und 7).

I II III



p-Diphenylbenzol (Versuch 8) und *Tetraphenylbenzol* (Versuch 9) hingegen werden bereits von Natrium in die metallorganischen Produkte II und III übergeführt.

Spezieller Teil.

Versuche mit dem Phenanthren.

Zu unseren ersten Versuchen benutzten wir das Kahlbaumsche „Phenanthren für wissenschaftliche Zwecke". Es erwies sich (ebenso wie ein anderes käufliches Präparat) so schwefelhaltig, daß weder mit Natrium noch mit Lithium im wesentlichen eine andere Reaktion als die Bildung von Alkalisulfid zu erreichen war. Wir mußten unser Material daher über das Pikrat reinigen und erhielten so ein Produkt, das mit Lithium sehr prompt, mit Natrium nur äußerst langsam reagierte.

1. *Einwirkung von Lithium auf Phenanthren.*

(Mitbearbeitet von *Ottilie Blum.*)

Bei der Umsetzung von Phenanthren mit Lithium entstand in recht glatter Reaktion ein schwarzbraunes ätherunlösliches alkaliorganisches Produkt. Reaktionsdauer: 8 Tage.

Digitized by Google

Da es unmöglich erschien, das Produkt durch Dekantieren von überschüssigem Lithiummetall zu trennen, wurde die (nur zur Hälfte gefüllte) Stickstoffröhre mit Kältemischung abgekühlt und vorsichtig (natürlich unter Stickstoff) ein Gemisch von Alkohol und Äther zutropfen gelassen. Dann wurde durch eine Nutsche ohne Filter gegossen und das so erhaltene Produkt in der üblichen Weise behandelt und aufgearbeitet. Aus dem Äther hinterblieb ein farbloses Öl, das der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wurde. Die Hauptmenge siedete nach nochmaliger Destillation unter 15 mm bei 168—170° und erwies sich als ein flüssiges *Dihydrophenanthren* (Formel oben).

0,0907 g, 0,1696 g Subst.: 0,3096 g, 0,5780 g CO_2 und 0,0551 g, 0,1076 g H_2O.

$C_{14}H_{12}$	Ber.	C 93,3		H 6,7	
	Gef.	„ 93,1,	93,2	„ 6,8,	7,1.

0,4901 g Substanz in 10,18 g Benzol: Depression 1,232°. $C_{14}H_{12}$. Ber. 180. Gef. 199.

Bei der *katalytischen Hydrierung* dieses Körpers werden pro Mol. zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, eine Tatsache, die beweist, daß die beiden durch Lithiumaddition und darauffolgende Hydrolyse in das Molekül eingeführten Wasserstoffatome sich nicht in 9,10-Stellung befinden. Die Hydrierung verlief folgendermaßen: 9,319 g Dihydrokörper wurden in etwa 50 ccm absolutem Alkohol in der Schüttelente (s. S. 116) hydriert. Als Katalysator diente 5-proc. Palladium–Bariumsulfat, und zwar wurden zunächst 2 g verwendet. Beim Nachlassen der Wasserstoffabsorption wurden noch zweimal 2 g zugesetzt. Trotzdem wurde die anfangs recht hohe Reaktionsgeschwindigkeit deutlich schwächer, und es dauerte zwei Tage, bis die berechnete Menge Wasserstoff (1220 ccm bei 18° und 770 mm) aufgenommen war. Nach der angegebenen Zeit war die Aufnahmefähigkeit für das Gas völlig verschwunden. Die alkoholische Lösung wurde filtriert und eingedampft, der Rückstand einer wiederholten sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Trotzdem ging er unscharf über, und zwar wurden unter 9 mm Druck zwei Fraktionen aufgefangen, die beide völlig farblose, angenehm riechende

Digitized by Google

Flüssigkeiten darstellten. Die erste siedete von 140—145°, die zweite von 145—149°. Durch die Analyse wurde jedoch mit aller Schärfe erwiesen, daß sie beide die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ eines *Tetrahydrophenanthrens* besaßen, eine Feststellung, die uns für unsere Zwecke durchaus genügte.

I. 0,1196 g Subst.: 0,4045 g CO_2, 0,0836 g H_2O. II. 0,0663 g Subst.: 0,2234 g CO_2, 0,0458 g H_2O.

$C_{14}H_{14}$	Ber.	C	92,3		H	7,7
	Gef.	„ I	92,2,	II 91,9	„ I	7,8, II 7,7.

Als der flüssige Destillationsrückstand von der Gewinnung des beschriebenen Dihydrophenanthrens einige Zeit stehengelassen wurde, schieden sich aus ihm Krystalle ab; diese wurden abgesaugt, auf Schamotte abgepreßt und aus Petroläther (40—60°) wiederholt umkrystallisiert. Blättchen vom Schmelzp. 71—73°, die der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach gleichfalls ein neues Dihydrophenanthren waren, ihrer geringen Menge wegen jedoch nicht näher untersucht werden konnten.

0,0851 g, 4,716 mg Subst.: 0,2902 g, 16,000 mg CO_2 und 0,0496 g, 3,01 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}$	Ber.	C	93,3		H	6,7
	Gef.	„	93,0,	92,5	„	6,5, 7,1.

0,0202 g Substanz in 0,2683 g Campher: Depression 15,9°. $C_{14}H_{12}$. Ber. 180. Gef. 189.

2. *Einwirkung von Natrium auf Phenanthren.* (Mitbearbeitet von *Johannes Appenrodt.*)

In langsamer Reaktion entstand eine rotviolette Lösung. Da die Umsetzung auch nach sehr langer Zeit noch keineswegs vollständig war, wurde zur Feststellung des Reaktionsverlaufes nur die Einwirkung von Kohlendioxyd studiert: Die in der üblichen Weise isolierte freie Carbonsäure bildete ein farbloses Pulver, das in Methylalkohol leicht löslich war. Aus wenig Eisessig oder wäßrigem Methylalkohol wurden (oft drusenförmig gruppierte) schöne, farblose Nadeln vom Schmelzp. 226° (unter ganz schwacher Gasentwicklung) erhalten. Sie wurden zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet und erwiesen sich als *9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-di-*

Digitized by Google

phenanthryl-10,10'-dicarbonsäure (entsprechend der Formel der Natriumverbindung auf S. 85).

0,1269 g, 5,065 mg Subst.: 0,3753 g, 14,945 mg CO_2 und 0,0543 g, 2,11 mg H_2O.

$C_{30}H_{22}O_4$	Ber.	C 80,7		H 4,9	
	Gef.	„ 80,7,	80,5	„ 4,8,	4,7.

3. Versuche mit dem 9,10-Diphenyl-phenanthren.

Das Ausgangsmaterial gewannen wir in Anlehnung an eine Vorschrift von Schmidlin und v. Escher[1]) durch Chlorwasserstoffabspaltung aus dem sym. Dichlortetraphenyläthan mittels Aluminiumchlorid. Die Chlorverbindung stellten wir nach der Vorschrift von Finkelstein[2]) dar.

15 g Aluminiumchlorid werden in 300 ccm siedendem Benzol suspendiert und 27 g Dichlortetraphenyläthan in 4 Portionen eingetragen, wobei jedesmal heftige Reaktion stattfindet. Dann wird eine halbe Stunde gekocht, wobei die braunrote Farbe der Lösung in ein schönes Violettrot umschlägt und sich gleichzeitig schwarz erscheinende Krusten abscheiden. Man zersetzt mit einem Gemisch von Eis und Salzsäure und arbeitet am nächsten Tage in der üblichen Weise auf. Der beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende gelbliche, feste Körper wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 235°. Ausbeute: 11 g.

Reduktionsversuche. Mit Natrium und Amylalkohol entstand ein amorphes Produkt. Katalytisch läßt sich das Diphenylphenanthren nicht hydrieren: 1 g wurden zusammen mit 1 g Palladium–Bariumsulfat-Katalysator in 15 ccm Eisessig 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Die filtrierte Lösung schied beim Erkalten schnell schwach gelbliche, feine Nädelchen aus, die, für sich und mit Ausgangsmaterial gemischt, bei 235° schmolzen.

Einwirkung von Lithium auf Diphenylphenanthren.

Mit Lithium liefert die ätherische Suspension des Kohlenwasserstoffs eine braunrote Lösung. Reaktionsdauer: 4 Tage.

Umsetzung mit Alkohol: Das aus dem Äther in der normalen Weise erhaltene gelbliche Öl wurde in Petroläther gelöst. Beim Kratzen fiel ein schönes Krystallpulver in sehr guter Ausbeute aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzin (90—100°) wurden bei 130—131° schmelzende Prismen des *9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-phenanthrens* erhalten,

[1]) B. **43**, 1160 (1910). [2]) B. **43**, 1553 (1910).

Digitized by Google

die zur Analyse 2 Stunden lang in der Trockenpistole (Benzol) getrocknet wurden.

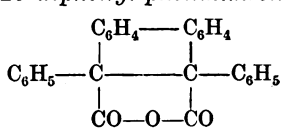
0,1601 g Subst.: 0,5493 g CO_2 und 0,0897 g H_2O.

$C_{26}H_{20}$	Ber.	C 94,0	H 6,0
	Gef.	C 93,6	„ 6,3.

0,0792 g Subst. in 0,8310 g Campher: Depression 11,1°.

$C_{26}H_{20}$	Ber. 332	Gef. 344.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Es entstand ein lehmfarbener Niederschlag; seine wäßrige Lösung wurde durch Erwärmen am Wasserbad — wurde dieses unterlassen, so verlief die Aufarbeitung trotzdem in der gleichen Weise — vom Äther befreit und angesäuert. Der schleimige, aber schnell hart werdende gelbliche Ausfall wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Schwach gelbliche, blitzende, rechtwinklige Blättchen vom Schmelzp. 221°, die 2 Stunden wie üblich (Toluol) getrocknet, durch die Analyse als das Anhydrid der *9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-phenanthren-9,10-dicarbonsäure*



erwiesen wurden.

0,1293 g Subst.: 0,3959 g CO_2, 0,0542 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_3$	Ber.	C 83,6	H 4,5
	Gef.	„ 83,5	„ 4,7.

Einwirkung von Natrium auf Diphenylphenanthren.

Die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs mit Natrium begann nach etwa 12 stündigem Schütteln und ergab eine gleichfalls braune Lösung. Reaktionsdauer: 5 Tage.

Die Umsetzung mit Alkohol und Kohlendioxyd verlief genau in der beim Lithium angegebenen Weise. Die erhaltenen Produkte wurden durch Mischprobe identifiziert.

Versuche mit dem Naphtalin.

Wie eine Reihe anderer Kohlenwasserstoffe enthält käufliches Naphtalin stets Schwefel, der ähnlich wie auf die Metalle der Platingruppe auf die Alkalimetalle in unseren Untersuchungen deutlich vergiftend wirkt. Wir benutzten daher das Kahlbaumsche „Naphtalin

Digitized by Google

für calorimetrische Bestimmungen", mußten jedoch zu unserem Befremden auch hier einen Gehalt an Schwefel konstatieren. Dieser war allerdings so gering, daß er auf Lithium, das sich stets als weniger leicht vergiftbar erwiesen hat, ohne Einfluß blieb. Mit Natrium dagegen reagierte dieses Naphtalinpräparat außerordentlich träge (noch nach Monaten war die Ausbeute an alkaliorganischen Produkten minimal, wie der geringe Kohlendioxydverbrauch erwies), so daß der Gedanke naheliegt, daß der noch vorhandene Schwefel die Reaktion hemmt bzw. verhindert, wenn man nicht annehmen will, daß dies verschiedene Verhalten von Natrium und Lithium in der Natur des Naphtalins begründet liegt.

Mit Lithium entstand schnell eine rotviolette Lösung, aus der sich ein voluminöser, dunkelbraun-violetter Niederschlag abschied. Reaktionsdauer: 8 Tage.

4. *Umsetzung mit Alkohol.* Die Zersetzung erfolgte in der beim Phenanthren beschriebenen Weise. Der Ätherrückstand war eine Flüssigkeit, die einer Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen wurde. Dabei ging die Hauptmenge des Produkts zwischen 207° und 214° als farbloses, bald fast völlig erstarrendes Öl über, das noch zweimal fraktioniert wurde. Der bei 208,5—209° siedende Körper erstarrte sehr schnell zu glasklaren, blätterigen Krystallen, die durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von etwas noch anhaftendem Öl befreit wurden und dann scharf bei 28° schmolzen. Schmelzpunkt und Krystallform machten wahrscheinlich, daß das bereits von Bamberger und Lodter[1]) beschriebene *1,4-Dihydronaphtalin* vorlag, dessen Konstitution eindeutig feststeht, da die Oxydation zur *o-Phenylen-diessigsäure* führt.

Diese Vermutung wurde durch das Resultat der Analyse und Bromtitration zur Gewißheit erhärtet.

0,2286 g Subst.: 0,7710 g CO_2, 0,1555 g H_2O.

$C_{10}H_{10}$	Ber.	C 92,3	H 7,7
	Gef.	„ 92,0	„ 7,6.

0,3905 g Substanz verbrauchten 496,2 mg Brom (in Chloroform); Ber. für eine Doppelbindung im Molekül 480 mg.

Aus den höher siedenden Anteilen sublimierte beim Erhitzen zunächst etwas Naphtalin heraus, dann ging bei 14 mm und 265—275° ein fast farbloses, zu einem zähen Glas erstarrendes Öl über, das nicht weiter untersucht wurde.

[1]) B. 20, 1705, 3075 (1887).

Digitized by Google

Erwähnt sei übrigens, daß bei nicht genügend langer Einwirkung des Lithiums nach der Hydrolyse ein festes Reaktionsprodukt vom Schmelzp. 43—44° erhalten wurde, das völlig konstant bei 210° siedete, aber durch Analyse und Bromtitration als ein etwa äquimolekulares Gemenge von Naphtalin und 1,4-Dihydro-naphtalin erkannt wurde.

0,1798 g Subst.: 0,6127 g CO_2, 0,1137 g H_2O.

$C_{10}H_8$	Ber.	C 93,8	H 6,2
$C_{10}H_{10}$	Ber.	C 92,3	H 7,7
	Gef.	„ 92,9	„ 7,1.

0,0723 g Substanz in 0,7774 g Campher: Depression 26,8°. Gef. 139.

0,3439 g Substanz verbrauchten 204,6 mg Brom in Tetrachlorkohlenstoff; ber. für eine Doppelbindung pro Molekül 422,8 mg. Dasselbe Produkt hatten auch Bamberger und Lodter[1]) schon in Händen. Sie erhielten es bei der Reduktion von Naphtalin mit Natrium und Alkohol, wenn letzterer nur 96-proc. war, und beschreiben es als perlmutterglänzende Tafeln vom Schmelzp. 43—44°.

5. *Umsetzung mit Kohlendioxyd.* Die ätherische Suspension des alkaliorganischen Produktes wurde bei — 20° mit Kohlendioxyd gesättigt. Die in der üblichen Weise erhaltene Säure stellte ein braunes Öl dar, das ausgeäthert wurde. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb eine zähe braune Schmiere. Beim Behandeln mit 50-proc. Essigsäure trat zunächst Lösung ein; bald aber schied sich die Säure als schönes, schwach gelbliches Krystallpulver aus, das abgesaugt und zweimal aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Schiffchenförmige Krystalle vom Schmelzp. 226—227° (ohne Zersetzung). Die vorliegende 1,4-Dihydro-naphtalin-1,4-dicarbonsäure wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet.

0,1273 g Subst.: 0,3073 g CO_2, 0,0519 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_4$	Ber.	C 66,1	H 4,6
	Gef.	„ 65,8	„ 4,6.

Versuche mit dem Biphenyl.
(Mitbearbeitet von *Ottilie Blum.*)

Natrium blieb auch bei monatelangem Schütteln ohne Einwirkung auf die ätherische Lösung des Biphenyls, während mit Lithium schon nach einigen Stunden eine gelbe Lösung entstand, aus der sich das Additionsprodukt später fast

[1]) A. 288, 75 (Anm. 3) (1895).

Digitized by Google

quantitativ als brauner, schlammiger Niederschlag abschied. Reaktionsdauer: 14 Tage.

6. *Umsetzung mit Alkohol.* Auch hier wurde in der beim Phenanthren beschriebenen Weise verfahren. Der flüssige Ätherrückstand wurde wiederholt im Vakuum fraktioniert. Wir erhielten so ein farbloses, angenehm riechendes Öl, das unter 10 mm Druck bei 110° konstant siedete und durch die Analyse als ein *Dihydro-biphenyl* erwiesen wurde.

0,0614 g Subst.: 0,2075 g CO_2, 0,0426 g H_2O.

$C_{12}H_{12}$	Ber.	C 92,3	H 7,7
	Gef.	„ 92,2	„ 7,8.

0,3933 g Substanz in 14,12 g Benzol: Depression 0,983°. $C_{12}H_{12}$. Ber. 156. Gef. 145.

7. *Umsetzung mit Kohlendioxyd.* Die Aufarbeitung der mit Kohlendioxyd umgesetzten alkaliorganischen Substanz verlief in der beim Naphtalin angegebenen Weise. Das mittels 50-proc. Essigsäure erhaltene krystallisierte Produkt wurde aus wenig 40-proc. Essigsäure erneut umkrystallisiert. Schweres Krystallpulver vom Schmelzp. 266° (unter Zersetzung). Das Umkrystallisieren ist, wie auch die Analyse zeigt, stets von einer geringfügigen Zersetzung begleitet, da die nicht umkrystallisierte trockene Säure etwa 10° höher schmilzt. Die vorliegende Dihydrobiphenyl-dicarbonsäure wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

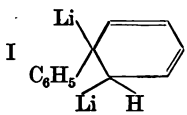
5,190 mg Subst.: 13,160 mg CO_2, 2,39 mg H_2O.

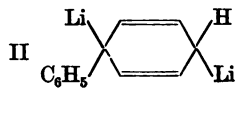
$C_{14}H_{12}O_4$	Ber.	C 68,8	H 4,9
	Gef.	„ 69,2	„ 5,2.

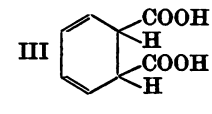
Die Zusammensetzung des von uns erhaltenen teilhydrierten Biphenyls und ebenso der Umstand, daß die Kohlendioxydeinwirkung zu einer Dicarbonsäure führt, stellt außer Zweifel, daß bei der Lithiumaddition 2 Atome Alkalimetall an ein Molekül Biphenyl treten. Zur Feststellung, an welcher Stelle diese Addition sich vollzieht, waren noch einige besondere Versuche notwendig. Zunächst mußte aufgeklärt werden, ob die Addition am gleichen Benzolring statt hat, oder ob an je einem der Benzolkerne ein Lithiumatom sich addiert. Darüber gab ohne weiteres der Verlauf der katalytischen Hydrierung

Digitized by Google

Aufschluß, indem sich nämlich zeigte, daß mit Palladium und Wasserstoff *Cyclohexylbenzol* gebildet wird. Nunmehr war noch zu entscheiden, ob die beiden Lithiumatome in o-Stellung oder p-Stellung aufgenommen werden, entsprechend den beiden Formeln I und II







Aufschluß darüber gab Prüfung des Verhaltens der obigen Dicarbonsäure gegen heißes Essigsäureanhydrid. Während die *Cyclo-hexadien-(3,5)-dicarbonsäure-(1,2)* (III) (sowohl die cis- als auch die trans-Form) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ohne weiteres in ihr Anhydrid übergeht[1]), bleibt unsere Dicarbonsäure auch bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. Dies läßt den bestimmten Schluß zu, daß die Carboxylgruppen sich in p-Stellung zueinander befinden, daß also unser lithiumorganisches Produkt die Formel II besitzt.

Die *Hydrierung* geschah in folgender Weise: 4,1980 g Dihydrobiphenyl wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1 g Katalysator in der Schüttelente mit Wasserstoff behandelt. Es fand rasche Absorption des Gases statt und zwar bis zu einem völlig scharfen Endpunkt. Auch durch Zusatz von frischem Katalysator wurde keine nennenswerte Absorption mehr erzielt. Im ganzen betrug der Wasserstoffverbrauch (bei 21° und 765 mm) 845 ccm. Da nun unter den angegebenen Versuchsbedingungen für die Aufnahme von 2 bzw. 4 Atomen Wasserstoff pro Molekül Dihydrobiphenyl ein Verbrauch von 644 bzw. 1288 ccm zu erwarten stand, war zu schließen, daß die Reaktion nicht einheitlich verlaufen war, daß vielmehr ein Teil des angewandten Materials zum Hexahydrobiphenyl (Cyclohexylbenzol) durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen hydriert, ein Teil aber zum Biphenyl dehydriert bzw. in der bekannten Art zu Biphenyl und Hexahydrobiphenyl disproportioniert wird. Dieser Überlegung ent-

[1]) Baeyer, A. 269, 148, 193 (1892).

Digitized by Google

sprach das Resultat der Aufarbeitung: Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der flüssige Rückstand im Vakuum bis auf einen kleinen Rest überdestilliert. Letzterer erstarrte beim Abkühlen und wurde als Biphenyl identifiziert. Das Destillat wurde bei gewöhnlichem Druck sorgfältig fraktioniert, ging schließlich konstant bei 239° über und wurde durch Analyse und die Eigenschaften als das schon bekannte *Cyclohexylbenzol* erwiesen.

0,1512 g Subst.: 0,4979 g CO_2, 0,1351 g H_2O.

$C_{12}H_{16}$	Ber.	C 90,0	H 10,0
	Gef.	„ 89,8	„ 10,0.

8. *Einwirkung von Natrium auf p-Diphenylbenzol.*
(Bearbeitet von *Eugen Müller.*)

Das Ausgangsmaterial wurde nach einer jüngst veröffentlichten Vorschrift von J. v. Braun[1]) dargestellt. Nach langem Schütteln mit Natrium entstand eine grüne Lösung. Die Reaktion war im Verlauf von 2 Monaten so gut wie vollständig. Das Reaktionsprodukt bildete einen im Äther so wenig löslichen grauschwarzen Niederschlag, daß die überstehende Flüssigkeit fast farblos erschien. Das durch Einwirkung von Kohlendioxyd erhaltene Natriumsalz bildete ein weißes Pulver. Die in der Kälte mittels verdünnter Schwefelsäure erhaltene *1,6-Diphenyl-cyclohexadien-(2,5)-dicarbonsäure-(1,6)* (Formel III auf Seite 86, COOH statt Na) erwies sich leicht löslich in Eisessig und Dioxan, weniger in Methyl- und Äthylalkohol. In Dioxan gelöst, mit Wasser in der Hitze bis zur bleibenden Trübung versetzt und mehrere Tage stehen gelassen, schied sie sich als nicht merklich krystallines, hartes, körniges Pulver ab, das nunmehr aus Eisessig, in dem es jetzt erheblich schwerer löslich war, im Verlauf einiger Tage in Form von sternförmig gruppierten, mikroskopisch feinen Nädelchen herauskam, die von 240° ab sinterten, um gegen 264° unter äußerst lebhafter Gasentwicklung zu schmelzen.

---

[1]) B. **60**, 1180 (1927).

Digitized by Google

0,0817 g Subst.: 0,2242 g CO_2, 0,0372 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4$	Ber.	C 75,0	H 5,0
	Gef.	„ 74,8	„ 5,1.

Schneller verlief die Natriumaddition in siedendem Dioxan. Das Additionsprodukt führte zu derselben Carbonsäure.

3,495 mg Subst.: 9,570 mg CO_2, 1,72 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}O_4$	Gef.	C 74,7	H 5,5.

9. *Einwirkung von Natrium auf 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol.* (Bearbeitet von *Eugen Müller.*)

Das äußerst schwer zugängliche Material stellten wir nach Wislicenus und Lehmann[1]) dar. Es reagierte recht schnell mit Natrium unter Bildung einer tief dunkelblauen Lösung. Reaktionsdauer: 8 Tage.

Umsetzung mit Alkohol. Aus der mit Alkohol entfärbten Lösung schied sich alsbald ein krystalliner Niederschlag ab. Derselbe Körper wurde erhalten, als der von der Ausscheidung abfiltrierte Äther in der Stickstoffröhre mit luftfreiem Wasser zur Entfernung des Alkalis durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert wurde. Aus Benzin (90° bis 100°) erhielten wir prachtvolle, lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 208—210°, die chloroformische Bromlösung langsam entfärbten und sich auch dadurch deutlich vom Ausgangsmaterial unterschieden, daß sie sich in Benzol spielend löslich erwiesen. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigten das Vorliegen des *1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetraphenyl-benzols* an.

0,1284 g Subst.: 0,4407 g CO_2, 0,0723 g H_2O.

$C_{30}H_{24}$	Ber.	C 93,75	H 6,25
	Gef.	„ 93,61	„ 6,30.

0,1666 g Substanz in 15,59 g Benzol: Depression 0,149°. $C_{30}H_{24}$. Ber. 384. Gef. 365.

Bei der Einwirkung von Palladium und Wasserstoff auf die propylalkoholische Lösung des beschriebenen Dihydrokörpers trat nicht nur keine Hydrierung ein, sondern im

[1]) A. 302, 210 (1898).

Digitized by Google

Gegenteil eine Dehydrierung zu Tetraphenylbenzol, das durch Mischprobe als solches identifiziert wurde.

Umsetzung mit Kohlendioxyd. Eine filtrierte Lösung des Additionsproduktes wurde mit Kohlendioxyd umgesetzt und der in der üblichen Weise isolierte lehmfarbige Niederschlag analysiert.

0,2701 g Subst.: 0,0695 g Na_2SO_4.

$C_{32}H_{22}O_4Na_2$ Ber. Na 8,91 Gef. Na 8,33.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes ist autoxydabel und verändert sich rasch unter Bildung von Tetraphenylbenzol. Es gelang uns nur einmal, in geringer Menge die entsprechende freie Säure vom Schmelzp. 230° (unter Zersetzung) zu fassen, als wir die beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes erhaltene gallertige Fällung ausätherten und den perlmutterglänzenden Rückstand aus wenig Methylalkohol umkrystallisierten.

Digitized by Google

II. Neuartige Erkenntnisse auf dem Gebiete der Stereochemie des Kohlenstoffs.

Während die in der vorausgegangenen Abhandlung dargestellten Ergebnisse der Addition von Alkalimetall an mehrfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und Systeme von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ihr Interesse hauptsächlich auf dem Gebiet der Valenzchemie des Kohlenstoffs besitzen dürften, machen wir in der vorliegenden Abhandlung Mitteilung über eine Reihe von Beobachtungen auf stereochemischem Gebiet.

Unsere besondere Aufmerksamkeit auf stereochemische Erscheinungen auf unserem Gebiete wurde angeregt durch ein Ergebnis, zu welchem das Studium der Natriumaddition beim *1,4-Diphenyl-butadien-(1,3)* (I) geführt hat. Die durch Natriumeinwirkung auf Diphenylbutadien erhältliche Dinatriumverbindung, welcher ohne Zweifel die Formel II zukommt, liefert nämlich bei der Hydrolyse ein 1,4-Diphenylbuten-(2) (III), das stereoisomer ist mit dem durch Reduktion des Diphenylbutadiens mit Natriumamalgam und Alkohol erhältlichen Diphenylbuten.

I $C_6H_5.CH=CH-CH=CH.C_6H_5$,

II $C_6H_5.\dot{C}H-CH=CH-\dot{C}H.C_6H_5$, III $C_6H_5.\dot{C}H-CH=CH-\dot{C}H.C_6H_5$.
Na Na H H

War dieses Resultat keineswegs zu erwarten, so überraschte uns späterhin vollends die Konstatierung, daß am Stilben die Lithiumaddition sich räumlich anders vollzieht als die Natriumaddition, was sich — abgesehen von einem sehr deutlichen Unterschied in der Farbe der Additionsprodukte — darin dokumentierte, daß die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die natriumorganische Verbindung zum Natriumsalz der nichtspaltbaren Diphenylbernsteinsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{——}CH.C_6H_5 \\ \quad\;|\qquad\quad|\quad , \\ \quad COOH\;\; COOH \end{array}$$

die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die lithiumorganische Verbindung dagegen zum Salz der racemischen Diphenylbernsteinsäure führt.

Digitized by Google

Diese Ergebnisse gaben uns Veranlassung, vor allem nach derartigen stereochemisch interessierenden Vorgängen auf dem Gebiet kondensierter Ringsysteme zu suchen, wodurch wir zu Beobachtungen geführt wurden, welche durchaus neuartig sind und, wie wir glauben, verschiedene neue allgemeine Gesichtspunkte auf stereochemischem Gebiete eröffnen. Bevor wir auf die Besprechung hiervon eingehen, ist es aber nötig, zunächst die oben kurz skizzierten stereochemischen Beobachtungen ausführlicher mitzuteilen.

Kapitel 1. Versuche über Alkaliaddition an konjugierte Doppelbindungen in offenen Ketten.

Kohlenwasserstoffe, in welchen konjugierte Doppelbindungen durch aromatische Reste belastet sind, standen uns nur in geringer Anzahl zur Verfügung. Wir beschränkten unsere diesbezüglichen Versuche auf das 1,4-Di-(I)- und 1,1,4,4-Tetra-phenyl-butadien (IV). In beiden Fällen (Versuche 1 und 2) erfolgte Natriumaddition in 1,4-Stellung (I → II, IV → V), und durch Umsetzung dieser Produkte mit Alkohol bzw. Kohlendioxyd ließen sich die entsprechenden Butene bzw. Buten-di-carbonsäuren gewinnen.

IV $(C_6H_5)_2 : C{=}CH{-}CH{=}C : (C_6H_5)_2 \longrightarrow$

V $(C_6H_5) : C(Na){-}CH{=}CH{-}C(Na) : (C_6H_5)_2$.

Bei Einwirkung von Quecksilber und ebenso von Sauerstoff werden die entsprechenden Butadiene glatt regeneriert. Entsprachen alle diese Beobachtungen unseren Erwartungen, so waren wir dagegen von Folgendem überrascht: Das 1,4-Diphenyl-buten-(2), welches wir durch Hydrolyse unserer Natriumverbindung gewannen, erwies sich als nicht identisch mit dem bisher bekannten 1,4-Diphenyl-buten-(2). Während letzteres nämlich eine krystallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 45° ist, bildet das nach unserer Methode erhaltene Buten ein leicht flüssiges Öl. Es besteht kein Zweifel, daß in den beiden Butenen die theoretisch vorauszusehenden cis-trans-Isomeren vorliegen. Das Tetraphenylbuten hingegen, welches bei unserer Reaktionsfolge gebildet wird, ist identisch mit dem durch Reduktion des Tetraphenylbutadiens mittels

Digitized by Google

Natriumamalgam und Alkohol erhaltenen. Das Stereoisomere hierzu führte uns nur ein Zufall in die Hände.

In der Hoffnung, vom Bis-diphenylvinyl-quecksilber (VI) durch Einwirkung von Natrium zum Diphenylvinyl-natrium

VI $(C_6H_5)_2:C{=}CH{-}Hg{-}CH{=}C:(C_6H_5)_2$

zu gelangen, brachten wir nämlich Natriumpulver unter Äther mit der genannten Organoquecksilberverbindung in Reaktion (Versuch 3). Tatsächlich eliminierte das Alkali das Schwermetall. An Stelle des erwarteten Diphenylvinyl-natrium bildete sich aber ein Di-natrium-tetra-phenyl-buten (V), welches bei der Hydrolyse uns zu dem labilen Isomeren des Tetraphenylbutens führte. Es ließ sich diese Konfiguration übrigens leicht in die andere überführen, nämlich durch einfaches Erwärmen in Eisessig, dem eine Spur konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt war. Beim Behandeln der über die Quecksilberverbindung erhaltenen Natriumverbindung des Tetraphenylbutens mit Kohlendioxyd erhielten wir direkt das Salz derselben Dicarbonsäure, welche aus dem Additionsprodukt von Natrium an Tetraphenylbutadien durch Kohlendioxydeinwirkung entsteht.

Als wichtiges Resultat dieser Versuche kann jedenfalls festgestellt werden, daß Alkalimetalladdition an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff und darauffolgende Hydrolyse zu einem andern Dihydrokörper führen kann, als die direkte Reduktion des ungesättigten Kohlenwasserstoffs nach den üblichen Methoden. (Vgl. dazu noch die Natriumaddition an Cinnamylidenfluoren, S. 65.)

Versuchsteil 1.

1. Versuche mit dem trans-trans-Diphenylbutadien.[1])

(Mitbearbeitet von *Johannes Appenrodt.*)

Der Kohlenwasserstoff wurde nach Thiele und Schleußner[2]) dargestellt. Die Reaktion mit Natrium begann nach

[1]) Wir schließen uns in dieser Nomenklatur der Literatur an, ohne hier, wie in vielen anderen Fällen, damit bekunden zu wollen, daß uns die bisher existierenden Konfigurationsbeweise zwingend erscheinen.

[2]) A. **306**, 198 (1899).

Digitized by Google

einigen Stunden. Die Hauptmenge des alkaliorganischen Produktes schied sich als dunkelbraun-violetter Schlamm ab.

Umsetzung mit Alkohol: Aus dem Äther hinterblieb ein farbloses Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte und daher durch Vakuumdestillation gereinigt wurde $Kp._{13}$ 176°. 1,4-Di-phenyl-buten-(2).

0,1609 g Subst.: 0,5456 g CO_2, 0,1118 g H_2O.

$C_{16}H_{16}$	Ber.	C 92,3	H 7,7
	Gef.	„ 92,5	„ 7,8.

0,3844 g Substanz verbrauchten 13,1 ccm einer chloroformischen Bromlösung, die in 75 ccm 1,7088 g Brom enthielt, während sich theoretisch 12,98 ccm berechnen.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die beim Ansäuern ihrer Salzlösung zuerst schmierig ausfallende Säure wurde nach kurzem Stehen unter der Flüssigkeit fest. Aus Eisessig schied sie sich in lanzettförmigen Nadeln vom Schmelzp. 220° ab. Leicht löslich in Methylalkohol und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform. 1,4-Di-phenyl-buten-(2)-di-carbonsäure-(1,4).

0,1334 g Subst.: 0,3558 g CO_2, 0,0644 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$	Ber.	C 72,9	H 5,4
	Gef.	„ 72,7	„ 5,4.

Umsetzung mit Quecksilber oder mit trockener Luft lieferte das Ausgangsmaterial zurück (Mischprobe).

Die Reaktionen wurden auch mit Lithium ausgeführt. Verlauf analog.

2. Versuche mit dem Tetraphenylbutadien.

Darstellung von Tetraphenylbutandiol in Anlehnung an Valeur[1]) aus 34,8 g Magnesium, 151 ccm (= 226 g) Brombenzol und 50 g Bernsteinsäurediäthylester. Nach dem Aufhören der sehr heftigen Reaktion wurde 12 Stunden stehen gelassen. Beim Zersetzen mit Essigsäure blieb ein reichlicher Niederschlag ungelöst; er wurde abgesaugt, abgepreßt und aus Aceton umkrystallisiert. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Waschen mit Sodalösung, Trocknen und Eindampfen einen beim Impfen schnell erstarrenden weiteren Anteil. Umkrystallisieren aus Aceton.

Mit Natrium wurde die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs sofort dunkel blauviolett. Reaktionsdauer: 2 Tage.

[1]) Bl. [3] **29**, 683 (1903).

Digitized by Google

Umsetzung mit Alkohol: Das aus der ätherischen Flüssigkeit nach der Hydrolyse hinterbleibende, farblose Öl lieferte bei kurzem Stehen in Eis eine Krystallmasse, die aus Eisessig oder besser Benzin umkrystallisiert wurde. Farblose, schimmernde Blättchen vom Schmelzp. 140,5°, die Brom nicht entfärbten. Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Reduktion bewiesen das Vorliegen von *1,1,4,4-Tetra-phenyl-buten-(2)*.

0,2149 g Subst.: 0,7336 g CO_2, 0,1279 g H_2O.

$C_{28}H_{24}$	Ber.	C 93,3	H 6,7
	Gef.	„ 93,1	„ 6,7.

0,2055 g Substanz gaben in 12,31 g Benzol eine Depression von 0,243°. Ber. 360. Gef. 350.

In die Lösung von 1 g Kohlenwasserstoff in 25 ccm siedendem Amylalkohol wurden 1,5 g Natrium in kleinen Portionen durch den Kühler eingetragen. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde in Wasser gegossen, das mit 4 ccm Eisessig angesäuert war. Über Nacht erstarrte die amylalkoholische Schicht zu einem Krystallbrei. Umkrystallisieren aus Propylalkohol. 0,9 g vom Schmelzp. 119°. Die Mischprobe mit reinem *Tetraphenylbutan* (Schmelzpunkt 120°) zeigte keine Depression.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die in der üblichen Weise erhaltene Lösung des Natriumsalzes wurde in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die schaumige, aber bald hart werdende Masse auf Schamotte getrocknet. Unlöslich in Essigester, Benzin, Benzol, Xylol, Chloroform und Äthylenbromid, leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton und Dioxan. Aus Anisol oder Eisessig erhielten wir die Dicarbonsäure beim langsamen Erkalten in Form prächtiger, rhombischer Täfelchen, die bei 262° farblos unter ganz schwacher Gasentwicklung schmolzen und Kaliumpermanganat in Sodalösung glatt entfärbten.

0,1599 g, 0,1127 g Subst.: 0,4703 g, 0,3322 g CO_2 und 0,0784 g, 0,0582 g H_2O.

$C_{30}H_{24}O_4$	Ber.	C 80,3	H 5,3
	Gef.	„ 80,2, 80,4	„ 5,5, 5,8.

Zur Charakterisierung der Säure stellten wir mit Diazomethan den *Dimethylester* dar, der aus Benzin (90—100°) in Nadelbüscheln vom Schmelzp. 148—148,5° krystallisierte.

Digitized by Google

0,0905 g Subst.: 0,2667 g CO_2, 0,0476 g H_2O.

$C_{32}H_{28}O_4$	Ber.	C 80,9	H 5,9
	Gef.	„ 80,4	„ 5,9.

Umsetzung mit Jodmethyl: Das aus 2 g Kohlenwasserstoff erhaltene Additionsprodukt wurde mit 1,6 ccm (berechnet 1,6 g) Jodmethyl umgesetzt, es trat momentane Entfärbung ein. Nach dem Eingießen der schwach bläulichen Masse in Wasser schieden sich aus der farblosen ätherischen Schicht in reichlicher Menge die charakteristischen, violett fluorescierenden Krystalle des Tetraphenylbutadiens aus.

Umsetzung mit Quecksilber (bearbeitet von *Harry Willstädt*): Das Additionsprodukt aus 2,5 g Butadien wurde nach dem Abdekantieren mit 400 g Quecksilber versetzt und neuerdings geschüttelt. Die violette Farbe verschwand in kürzester Zeit. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit Wasser durchgeschüttelt und hinterließ nach dem Abdampfen reines Tetraphenylbutadien.

Mit Lithium verlaufen die beschriebenen Reaktionen in derselben Weise.

Reduktion des Tetraphenylbutadiens mit Natriumamalgam.

Wir suspendierten 2 g Kohlenwasserstoff in 200 ccm gewöhnlichem Alkohol, schüttelten 4 Tage mit 200 g 3-proc. Natriumamalgam in einer Stöpselflasche bei Zimmertemperatur, trennten vom Amalgam, saugten den Niederschlag ab und krystallisierten ihn aus Benzin um. Einheitliche, abgeschrägte Tafeln vom Schmelzp. 141°, die identisch waren (Mischprobe) mit dem aus dem Butadien durch Natriumaddition erhaltenen Kohlenwasserstoff.

3. Versuche mit Bis-[β,β-diphenylvinyl]-quecksilber (VI auf Seite 100). (Bearbeitet von *Eugen Müller.*)

Darstellung des Bis-[β,β-diphenylvinyl]-quecksilbers.

In 6 Ansätzen wurden je 20 g as. Diphenylvinylbromid[1]) in die Grignardverbindung übergeführt[2]) und mit der durch

[1]) Lipp, B. 56, 570 (1923).

[2]) Ziegler, A. 434, 56 (1923); Lipp, B. 56, 571 (1923).

Digitized by Google

Glaswolle filtrierten Lösung 7 g Quecksilberbromid im Soxhlet extrahiert.[1]) Die Quecksilberbromidmenge war auf eine nur 50-proc. Ausbeute an magnesiumorganischer Verbindung berechnet, um in der ätherischen Lösung stets einen Überschuß der letzteren zu haben. Andernfalls erhält man nämlich Gemische von Bis-diphenylvinyl-quecksilber und Diphenylvinyl-quecksilberbromid, die sich nur schwer trennen lassen. Die Extraktion beanspruchte 3—4 Stunden, wobei ein gelblich-weißer, dicker Niederschlag ausfiel; die Lösung wurde noch 4 Stunden am Rückfluß erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Der feste, grob krystalline Rückstand wurde sodann von der ätherischen Lösung abgetrennt, mit Äther, Alkohol und Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das fast farblose Rohprodukt ließ sich gut aus Propylalkohol umkrystallisieren, aus dem es in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln herauskam. Die Krystalle besaßen einen schwach grünlichen Oberflächenglanz und schmolzen bei 140,5°. Sie wurden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

Quecksilberbestimmung nach Baur[2]): Einwage 0,2946 g, 0,3450 g Subst. $a = 19{,}32,\ 19{,}22.$ $b = 8{,}62,\ 6{,}42.$

$C_{28}H_{22}Hg$ Ber. Hg 36,0 Gef. Hg 36,3, 37,1.

0,2021 g Substanz lieferten in 18,49 g Benzol eine Depression von 0,110°.

$C_{28}H_{22}Hg$ Ber. 559 Gef. 507.

Die Ausbeute aus den obigen 6 Ansätzen betrug 40 g = 40 Proc. der Theorie, auf die Grignardverbindung berechnet.

β,β-Diphenylvinyl-quecksilberbromid.

Setzte man unter sonst gleichen Bedingungen wie in dem vorigen Versuch mit der magnesiumorganischen Verbindung 14 g Quecksilberbromid um, so erhielt man einen krystallinischen, gelbgrünen Niederschlag, der aus Propylalkohol in perlmutterglänzenden, schwach gelblichgrünen Krystallen herauskam. Schmelzp. 158—159°. Die Substanz

[1]) Vgl. Houben-Weyl, Methoden, II. Auflage, 4, 926.

[2]) B. 54, 2079 (1921). Statt ein Peligotrohr vorzulegen, kann man die Analyse bei tropfenweisem Zusatz der Perhydrols ohne Verluste in einem offenen Jenaer Rundkölbchen mit etwa 10 cm langem Hals ausführen.

Digitized by Google

enthielt Quecksilber und Halogen und wurde nach eintägigem Trocknem im Vakuum analysiert.

0,1742 g, 0,1042 g Subst.: 0,0674 g, 0,0404 g AgBr.
$C_{14}H_{11}HgBr$ Ber. Br 17,4 Gef. Br. 16,5, 16,5.

Einwirkung von Natrium auf Bis-[β,β-diphenylvinyl]-quecksilber.

Die Reaktion setzte prompt ein und lieferte ein braunviolettes Produkt. Reaktionsdauer: 8 Tage.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die in der üblichen Weise erhaltene Carbonsäure wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 261°. Es lag die oben beschriebene *1,1,4,4-Tetraphenyl-buten-(2)-di-carbonsäure-(1,4)* vor; denn weder die Säure noch ihr mittels Diazomethan hergestellter Dimethylester ergaben mit den entsprechenden Körpern, die durch Alkaliaddition an Tetraphenylbutadien erhalten worden waren, eine Depression.

0,1249 g Subst.: 0,3686 g CO_2, 0,0612 g H_2O.
$C_{30}H_{24}O_4$ Ber. C 80,4 H 5,4
Gef. „ 80,5 „ 5,5.

Umsetzung mit Alkohol: Die durch Zersetzen mit Alkohol erhaltene farblose Lösung wurde zur Entfernung überschüssigen Alkalis mit sehr verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und hinterließ dann bei der üblichen Aufarbeitung ein gelbes, beim Anreiben mit Methylalkohol schnell erstarrendes Öl. Der feste Körper wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Methylalkohol bis zur Farblosigkeit gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert. Die flachen vierseitigen Tafeln (meist scharf begrenzte Rechtecke) des vorliegenden *Tetraphenylbutens* vom Schmelzp. 123—124° wurden in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) getrocknet.

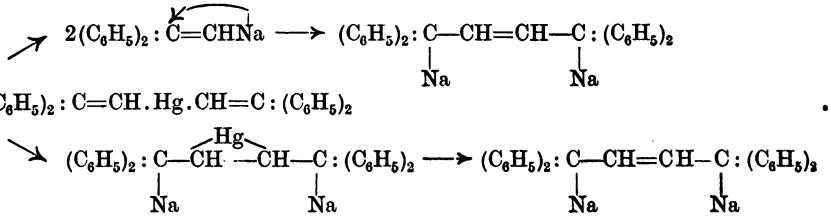
0,0990 g, 0,0842 g, 5,102 mg Subst.: 0,3373 g, 0,2879 g, 17,39 mg CO_2 und 0,0533 g, 0,0518 g, 3,13 mg H_2O.
$C_{28}H_{24}$ Ber. C 93,3 H 6,7
Gef. I „ 92,9 „ 6,0
II „ 93,3 „ 6,9
III „ 93,0 „ 6,9.

0,1291 g Substanz lieferten in 12,87 g Benzol eine Depression von 0,152°.
$C_{28}H_{24}$ Ber. 360 Gef. 337.

Digitized by Google

Daß dieser Kohlenwasserstoff und das Buten vom Schmelzpunkt 140,5° im Verhältnis der cis-trans-Isomerie zueinander stehen, wurde durch Umlagerung und Reduktion bewiesen. Letztere erfolgte in der bei dem isomeren Buten angegebenen Weise mittels Natrium und Amylalkohol und lieferte *Tetraphenylbutan* (aus Benzin flache, scharf begrenzte Sechsecke vom Schmelzp. 122°), was durch Mischprobe festgestellt wurde.

Was den Mechanismus der Bildung des niedriger schmelzenden Isomeren anlangt, so hat man die Auswahl zwischen den beiden durch die folgenden Gleichungen wiedergegebenen Annahmen:



Kapitel 2. Über sterische Verschiedenheiten bei der Addition von Natrium und Lithium. Erfahrungen bei Alkaliaddition an cis-trans-Isomere. Über die Konstitution der Alkali-Additionsprodukte.

Wenn auch atomarer Wasserstoff mit gutem Recht vielfach gewissermaßen als ein Analogon von Alkalimetallatomen betrachtet wird, so ist der Unterschied in der Elektropositivität zwischen dem Wasserstoff und dem Alkalimetall gleichwohl jedenfalls ein großer. Insofern macht die im vorhergehenden Kapitel beschriebene Tatsache, daß bei der Addition von Alkalimetall und andererseits bei Anlagerung von Wasserstoff an Doppelbindungen, welche für das Auftreten von cis-trans-Isomeren die Vorbedingungen erfüllen, die Addenden nicht selten, vielleicht ganz regelmäßig, räumlich verschiedene Stellungen bevorzugen, keine prinzipielle Schwierigkeit. Viel rätselvoller hingegen muß folgende Feststellung genannt werden: Wenn ein ungesättigter Kohlenwasserstoff zu räumlich verschiedener Absättigung seiner Doppelbindung (oder seines Systems von

Digitized by Google

Doppelbindungen)[1]) die Möglichkeit besitzt, so erfolgt in den von uns bis jetzt geprüften Fällen auch die Addition von Natrium und Lithium unterschiedlich, d. h. so, daß, falls zwei Natriumatome die cis-cis-Stellung aufsuchen, unter sonst ganz gleichartigen Verhältnissen Addition von Lithium in cis-trans-Stellung geschieht — oder umgekehrt. Zur Erläuterung dessen sei als einfachster Fall der des *Stilbens* herausgegriffen. Addiert man in einem Versuch an Stilben *Natrium*, in einem anderen dagegen *Lithium* und läßt auf die beiden metallorganischen Produkte Kohlendioxyd einwirken, so bilden sich in beiden Fällen Salze von Diphenylbernsteinsäuren:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{—}CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; Me \quad\; Me \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{———}CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; COOMe \quad COOMe \end{array}.$$

Die aus diesen Salzen zu gewinnenden freien Säuren sind aber nun keineswegs identisch, sondern isomer. Die Möglichkeit solcher Isomerie ist im Falle der Diphenylbernsteinsäuren theoretisch vorauszusehen und auch experimentell schon lange verwirklicht. Wegen der zwei vorhandenen gleichwertigen asymmetrischen Kohlenstoffatome muß hier ja eine meso-Form neben den optisch aktiven Formen bzw. dem racemischen Gemisch existieren. Auf dem Wege über die Natriumverbindung entsteht nach unserer Methode diejenige schon bekannte Diphenylbernsteinsäure, welche, als nicht spaltbar, als die meso-Form zu gelten hat.[2]) Aus dem Lithium-Additionsprodukt des Stilbens dagegen erhalten wir ein Isomeres, das nur als die racemische Form betrachtet werden kann. Schließt man sich der üblichen, allerdings nur auf einigen allgemeinen Gründen basierenden Annahme an, daß dem Stilben die cis-trans-Konfiguration zukommt, dann zwingt unsere Beobachtung zu dem Schluß, daß sich die Natriumaufnahme als cis-trans-Addition, die Lithiumaufnahme dagegen als cis-cis-Addition vollzieht. Die räumliche Vorstellung hiervon soll durch folgende perspektivischen Bilder erleichtert werden (Fig. 1).

Unsere Erfolge mit dem Stilben haben uns naturgemäß veranlaßt, auch analog gebaute Kohlenwasserstoffe in den

[1]) Vgl. die in Kapitel 3 dieser Abhandlung beschriebenen Versuche in der Anthracenreihe.

[2]) Wren u. Still, Soc. 107, 444 (1915).

Digitized by Google

Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. Leider verhinderte der in der Reihe der substituierten Diphenylbernsteinsäuren von uns fast durchweg beobachtete Mangel an Krystallisationsfähigkeit der Säuren in den anderen Fällen ein ähnlich eingehendes Studium wie im Falle des Stilbens. Zwar konnten wir beim symm. *Diphenyl-dimethyl-äthylen* (I) konstatieren, daß die aus der Natriumadditionsverbindung erhältliche Dicarbonsäure nicht identisch ist mit der aus der lithiumorganischen Verbindung entstehenden Diphenyldimethylbernsteinsäure (II).

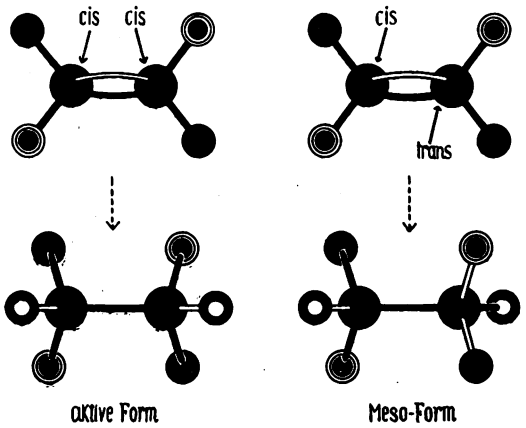


Fig. 1.

Beim sym. *Di-phenyl-di-biphenyl-äthylen* (III) dagegen beschränkte uns der völlige Mangel an Krystallisationsfähigkeit der betreffenden Dicarbonsäuren auf die Feststellung einer Verschiedenheit der Farbe der beiden alkaliorganischen Produkte.

I $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$, II $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\!-\!-\!-\!-\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} | \\ COOH \end{matrix}\quad\begin{matrix} | \\ COOH \end{matrix}$

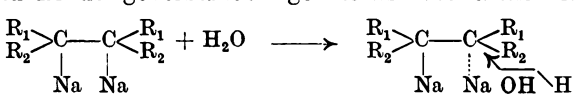
III $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4.C_6H_5 \end{matrix}$.

Man sollte erwarten, daß sterisch verschiedene Natrium- und Lithium-Additionsprodukte von Äthylenen der Konstitution IV

IV $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$, V $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CH\!-\!CH\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$,

Digitized by Google

ebenso wie mit Kohlendioxyd auch durch Hydrolyse mit Wasser jeweils zwei raumisomere Verbindungen entstehen lassen. Unsere Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß letzteres nicht der Fall ist. Die Lithium- wie die Natriumverbindung des sym. Diphenyl-dimethyl-äthylens (I) liefert vielmehr ein identisches Äthan (V), die Hydrolyse der zwei verschiedenen Alkali-Additionsprodukte aus sym. Diphenyl-dibiphenyl-äthylen (III) jeweils ein Gemisch der beiden theoretisch vorauszusehenden Isomeren. Es erscheint uns möglich, eine Erklärung hierfür in der Annahme zu suchen, daß bei derartigen Äthanen die eine Form dynamisch so sehr bevorzugt ist, daß spontane Umlagerung der anderen Form eintreten könnte. Wir bevorzugen aber die Auffassung, daß im Gegensatz zur Reaktion mit Kohlendioxyd die Umsetzung mit Wasser über eine Phase führt, in welcher der Molekülrest als freies Radikal besteht und in diesem Zustand Bindungsverschiebungen leicht vornehmen kann:



Diese Annahme erscheint uns um so plausibler, als in einem ganz andersartigen Falle, wo eine Reaktion notorisch über ein freies Radikal führt, eine ganz entsprechende Beobachtung gemacht worden ist. Im Falle der Stickstoffabspaltung aus Crotonsäure-azid (VI) und ebenso aus Zimtsäure-azid (VII)

VI $CH_3.CH{=}CH.CO.N_3$, VII $C_6H_5.CH{=}CH.CO.N_3$

VIII $R.CH{=}CH.N.CO$

haben nämlich Jones u. Mason[1]) gefunden, daß, mag man von der cis- oder der cis-trans-Form dieser Säurederivate ausgehen, die Umwandlung in die Isocyanate (VIII) (unter N_2-Abspaltung) stets zur selben räumlichen Konfiguration führt.

Die Resultate unserer im obigen Sinne durchgeführten Versuche veranlaßten uns, Natrium- und Lithiumadditionen auch mit *Isostilben*, *p,p'-Dimethoxy-isostilben* und der *β*-Form des sym. *Diphenyl-dibiphenyl-äthylens* anzustellen. Wir erhofften das Resultat, daß die Addition von Natrium an Isostilben z. B. zu der räumlichen Konfiguration des Lithium-

[1]) Am. Soc. 49, 2528 (1927).

Digitized by Google

additionsproduktes an Stilben führen würde. Leider scheiterten diese Versuche an der nicht vorauszusehenden Tatsache, daß Alkalimetall cis-trans-isomere Kohlenwasserstoffe überraschend stark zur Umlagerung in die stabilere der beiden Formen veranlaßt und daß diese Umlagerung sich viel rascher vollzieht als die betreffende Alkalimetalladdition. Gingen wir z. B. vom Isostilben aus und ließen darauf Natriumpulver einwirken, so war, bevor noch die Addition wesentlich begonnen hatte, in der ätherischen Lösung das Isostilben bereits quantitativ in Stilben umgelagert.[1])

Um die Frage zu prüfen, wie metallisches *Kalium* sterisch seine Addition vollzieht, haben wir Stilben auch mit diesem Metall reagieren lassen. Die hier von uns gewonnene Diphenylbernsteinsäure war identisch mit dem Produkt aus der natriumorganischen Verbindung. Da die beiden Metalle Natrium und Kalium sich viel näher stehen als Natrium und Lithium, war dieses Resultat eigentlich vorauszusehen.

Die oben gemachte Annahme, daß ein intermediär auftretendes Radikal zu einem Konfigurationswechsel an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung besonders befähigt ist, erklärt uns ohne Schwierigkeit auch folgende Beobachtung: Die Herausnahme des Alkalimetalls aus unseren Additionsverbindungen vermittelst Quecksilber führt nach unseren Beobachtungen stets zu der gleichen, und zwar immer zur stabilen Konfiguration des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, mag man dabei von der Natrium- oder Lithiumverbindung ausgehen. Wenn ein solcher Konfigurationswechsel nicht einträte, so müßte man z. B. durch Metallentzug aus der Natrium- bzw. Lithiumverbindung vom sym. Diphenyl-dimethyl-äthylen die cis-trans-Isomeren erhalten, während in der Tat nur die eine Konfiguration des Äthylen-Kohlenwasserstoffs in beiden Fällen gebildet wird.

Abgesehen von dem Interesse, welches unsere Feststellungen bezüglich der räumlich unterschiedenen Additions-

[1]) Ähnliche, durch die bloße Gegenwart von Alkalimetall katalysierte Umlagerungen sind bereits früher beobachtet worden. So verwandelt Kaliumpulver nach Meerwein und Weber, B. 58, 1266 (1925) Maleinsäureester in ätherischer Lösung glatt in Fumarsäureester.

Digitized by Google

verläufe beim Natrium und Lithium an sich besitzen, messen wir ihnen auch aus folgendem Grunde Bedeutung bei: Die intensive Farbe, welche unsere Natrium-Additionsprodukte im Gegensatz zu den einfachen Alkali-alkylen und -arylen durchweg besitzen, hat R. Wizinger[1]) veranlaßt, in Anlehnung an die Diltheysche Chromophortheorie solche Verbindungen vom Standpunkt der Koordinationslehre aus zu erklären, was ihn z. B. für den Fall des Dinatrium-tetra-phenyl-äthans zu der folgenden Formulierung führt:

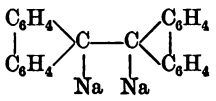
$$[(C_6H_5)_2\dot{C}—\dot{C}(C_6H_5)_2]^{--}\ Na_2^{++}.$$

Damit, daß er die ionogene Bindung zwischen Metall und Kohlenwasserstoff hervorhebt, bringt er nichts Neues, denn es ist schon vor langer Zeit exakt festgestellt worden, daß die ätherische Lösung von Triphenylmethylnatrium ein Elektrolyt ist.[2]) Dadurch aber, daß er die Alkaliatome außerhalb der eckigen Klammern in der Formel stellt, verwischt er nicht nur das klare Bild der absoluten Zugehörigkeit der einzelnen Alkaliatome zu den einzelnen Äthylen-Kohlenstoffatomen, sondern tritt auch in unlösbaren Widerspruch zu unserer Feststellung bezüglich cis- und cis-trans-Anlagerung von Lithium und Natrium. Die bezüglich des Triphenylmethylnatriums schon früher gemachte Beobachtung der Leitfähigkeit der Verbindung in Äther haben wir weiterhin bei den Alkali-Additionsprodukten der Äthylene wiederholen können, worüber im Versuchsteil dieses Kapitels das Notwendige gebracht wird.

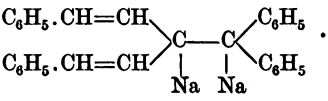
Versuchsteil 2.

I. Leitfähigkeitsmessungen.

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir zwei Additionsprodukte, das von Natrium an Dibiphenylen-äthen und das an 1,5-Diphenyl-3-benzhydryliden-pentadien-(1,4) (vgl. S. 62 und S. 68):



und



.

[1]) B. 60, 1377 (1927), und zwar S. 1381; vgl. Z. Ang. 40, 939 (1927).
[2]) Schlenk u. Marcus, B. 47, 1678 (1914).

Digitized by Google

Ihre Lösungen besitzen sehr ähnliche Farbnuance, aber bei etwa gleicher Konzentration verschiedene Farbintensität. Es ergab sich, daß die alkaliorganischen Produkte in ätherischer Lösung den Strom leiten; ferner aber scheint auch eine gewisse Parallelität zwischen Farbintensität und Ionisationsgrad zu bestehen.

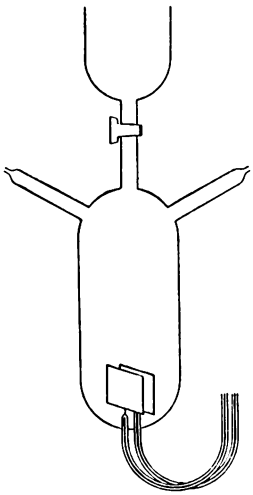


Fig. 2.

Wir benutzten das schon früher von Schlenk und Marcus[1]) angegebene Leitfähigkeitsgefäß in der etwas abgeänderten Form der Fig. 2. Auf der Glaswand des Apparates angebrachte Marken gestatten genügend genaues Abmessen der Flüssigkeitsvolumina. Die Handhabung war genau wie die der gewöhnlichen Stickstoffröhren. Nach der Messung wurde durch den Hahn Alkohol zugegeben, das Reaktionsprodukt mit Wasser in ein Becherglas gespült und das gebildete NaOH titriert. Die Division des Leitvermögens $\varkappa$ durch die Zahl η der Mole im ccm ergibt das Äquivalentleitvermögen Λ.

Die Kapazität des Meßgefäßes betrug $C = 0{,}086\ cm^{-1}$.

(I) *Dibiphenylenäthen-dinatrium.* 40 ccm Lösung. Verbrauchte ccm $^n/_{10}$-HCl = 16,63 ccm.

$\varkappa_{20} = 1{,}5 \cdot 10^{-9}\ cm^{-1}\ \Omega^{-1}$.

$\eta = 2{,}1 \cdot 10^{-5}$ Mol/ccm.

$\Lambda = 7{,}1 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}$ pro Mol im ccm.

(II) *Di-phenyl-benzhydryliden-pentadien-dinatrium.* 50 ccm Lösung. Verbrauchte ccm $^n/_{10}$-HCl = 18,84 ccm.

$\varkappa_{25} = 3{,}1 \cdot 10^{-8}\ cm^{-1}\ \Omega^{-1}$.

$\eta = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm.

$\Lambda = 1{,}6 \cdot 10^{-3}\ cm^{-1}\ \Omega^{-1}$ pro Mol im ccm.

Die intensiver farbige Lösung (II) besitzt also ein bedeutend größeres (etwa zwanzigmal so großes) Leitvermögen als die weniger intensiv gefärbte.

II. Versuche mit Stilben und Isostilben.

Zur Darstellung des Stilbens. Die am *schnellsten* zum Ziele führende Methode der Stilbengewinnung ist die Stickstoffabspaltung aus Benzalazin, die von Curtius und Japp[2]) angegeben worden ist. Wie schon

[1]) Schlenk und Marcus, B. 47, 1678 (1914).

[2]) J. pr. [2] 39, 45 (1889).

Digitized by Google

Meisenheimer und Heim[1]) hervorheben, läßt dieses Verfahren jedoch zu wünschen übrig, sowohl was Ausbeute, als auch was die Regelmäßigkeit des Verlaufes der Darstellung angeht. Außerdem machten wir die Erfahrung, daß das so gewonnene Stilben trotz des richtigen Schmelzpunktes eine auf die Natriumaddition hemmend wirkende Verunreinigung enthält, während Lithium mit einem so hergestellten Präparat noch glatt reagierte. Wir haben daher das zu unseren Versuchen benutzte Stilben durchweg dargestellt durch Lithiumaddition an Isostilben (vgl. unten) und Herausnahme des Metalls durch Quecksilber. Das so gewonnene farblose Präparat reagierte auch mit Natrium momentan.

Einwirkung von Natrium auf Stilben.

Die schon in der ersten Publikation über Metalladditionen an Doppelbindungen[2]) beschriebene, aus Stilbendinatrium und Kohlendioxyd erhaltene Säure vom Schmelzp. 227° haben wir neuerdings in etwas größerer Menge hergestellt und konnten nunmehr den Schmelzp. 229—230° (unter Gasentwicklung) beobachten.

0,0755 g Subst.: 0,1966 g CO_2, 0,0364 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$	Ber.	C 71,1	H 5,2
	Gef.	„ 71,0	„ 5,4.[3])

Außerdem wurde die Säure noch durch Darstellung ihres *Dimethylesters* näher charakterisiert. Diesen Ester erhielten wir, als wir Diazomethan (aus 10 ccm Nitrosomethylurethan) auf 5 g in einem Äther-Benzolgemisch gelöste Diphenylbernsteinsäure einwirken ließen. Beim Stehen über Nacht schieden sich in reichlicher Menge Nadelbüschel aus; beim Abdampfen des Äthers erhielten wir noch eine weitere Menge derselben Substanz. Aus Propylalkohol Nadeln vom Schmelzp. 219°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden. Dabei sublimierten sie z. T. an die Wandungen der Trockenpistole.

0,0779 g Subst.: 0,2065 g CO_2, 0,0435 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber.	C 72,5	H 6,0
	Gef.	„ 72,3	„ 6,2.

Umsetzung mit Quecksilber lieferte aus dem Additionsprodukt Stilben zurück.

---

[1]) A. **355**, 274 (1907). [2]) B. **47**, 473 (1914).

[3]) Wir erhielten dieselbe Säure, ob wir die Lösung des Natriumsalzes zur Verjagung des gelösten Äthers erhitzten oder nicht.

Digitized by Google

Einwirkung von Lithium auf Stilben.

Die Reaktion von Stilben mit Lithium setzte momentan ein und lieferte ein rotbraunes Produkt, das in Äther leicht löslich war. Reaktionsdauer: 2 Tage.

Umsetzung mit Alkohol: Der nach der Hydrolyse mit Alkohol erhaltene ölige Ätherrückstand erstarrte beim Erkalten schnell zu herrlichen Krystallaggregaten. Aus Petroläther riesige, glasklare Prismen vom Schmelzp. 52—54°, die durch Mischprobe als *Dibenzyl* erwiesen wurden.

Umsetzung mit Quecksilber: Das aus 3 g Stilben erhaltene Additionsprodukt wurde nach achttägigem Schütteln (um Vollständigkeit der Reaktion zu gewährleisten) mit 100 g Quecksilber entfärbt. Bei der üblichen Aufarbeitung hinterließ die ätherische Flüssigkeit reinstes Stilben.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die wäßrige Lösung des Lithiumsalzes wurde durch einen Luftstrom vom gelösten Äther befreit und angesäuert. Der gelbliche Niederschlag wurde aus Eisessig in Form von Stäbchen erhalten, die scharf bei 241° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Mischprobe mit der über die Natriumverbindung gewonnenen Säure schmolz bei 223°. Zur Analyse wurde 12 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,0735 g Subst.: 0,1921 g CO_2, 0,0361 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$	Ber.	C 71,1	H 5,2
	Gef.	„ 71,3	„ 5,5.

Einstündiges Kochen mit überschüssiger $^n/_{10}$-Natronlauge bewirkte keine Veränderung der Säure. Auch von dieser Säure stellten wir den *Dimethylester* dar. 3 g Säure, in Äther-Benzol gelöst, wurden mit Diazomethan (aus 5 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und hinterließ beim Abdampfen des Lösungsmittels einen festen, etwas schmierigen Rückstand, der mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt und aus wenig Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Schräg abgeschnittene, silberglänzende Prismen, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren die Eigenschaft zeigen, bei 169° trüb, bei 191° klar zu schmelzen und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden, wobei sie zum Teil ein Sublimat irisierender Tafeln gaben.

Digitized by Google

0,0569 g Subst.: 0,1511 g CO_2, 0,0319 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber.	C 72,5	H 6,0
	Gef.	„ 72,4	„ 6,3.

Einwirkung von Kalium auf Stilben.

Das unter Toluol gepulverte metallische Kalium wurde samt dem Toluol in eine Stickstoffröhre gebracht, aus der die Luft vorher verdrängt worden war. Dann wurde zur Entfernung des Toluols trockener Äther zugesetzt, umgeschüttelt und nach dem Absitzen abdekantiert. Diese Operation wurde noch viermal wiederholt und erst dann reines Stillen eingetragen. Die Reaktion setzte allmählich ein. Nach achttägigen Schütteln wurde mit Kohlendioxyd zersetzt. Die erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 229° unter Gasentwicklung und erwies sich identisch (Mischprobe) mit der durch Natriumaddition erhaltenen *meso-Diphenylbernsteinsäure.*

Veresterung der meso-Diphenylbernsteinsäure.

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Wren und Still[1]) dargestellt. Schmelzp. 229—230°.

160 mg wurden in der üblichen Weise mit dem aus 3 ccm Nitrosomethylurethan gewonnenen Diazomethan verestert. Beim Stehen über Nacht schieden sich Krystalle aus, die gemeinsam mit dem festen Ätherrückstand aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden und dann bei 220° schmolzen. Bei derselben Temperatur schmolz auch die Mischprobe mit dem Dimethylester der Säure, die durch Natriumaddition an Stilben erhalten worden war.

Die beiden Ester und die ihnen entsprechenden Säuren sind also identisch.

Darstellung des Isostilbens.

Das für unsere Versuche notwendige Isostilben gewannen wir durch katalytische Hydrierung von Tolan. Dieser Kohlenwasserstoff muß für diesen Zweck nach unseren Erfahrungen besonders rein sein, seine Gewinnung ist auf S. 76 beschrieben. Aber auch dann, wenn man die dort angegebene Methode benutzt, enthält das Tolan noch geringe Mengen Katalysator-

[1]) Soc. 107, 446 (1915).

Digitized by Google

gifte, deren schädliche Wirkung bei Befolgung der nachstehend gegebenen Vorschrift ausgeschaltet wird.

Die mittels 5-proc. Palladium–Bariumsulfat ausgeführte Hydrierung verlief unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Beispielsweise wurden 15 g Tolan in 40 ccm warmem Alkohol gelöst und in die Schüttelente[1]) eingetragen, in der sich bereits 2 g Katalysator in Wasserstoffatmosphäre befanden. (Beim Abkühlen fiel Tolan zum Teil aus, doch verschwand der Niederschlag im Verlauf der Hydrierung völlig.) Während 15 Minuten wurden nur etwa 100 ccm Wasserstoff trotz lebhaften Schüttelns aufgenommen; darauf wurde 1 g frischer Katalysator dem Reaktionsgemisch zugesetzt, worauf innerhalb 40 Minuten die berechneten 2014 ccm Wasserstoff (bei 21° und 765 mm) verschwanden. Gegen Ende der Hydrierung verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich, ohne jedoch ganz aufzuhören (Übergang von Isostilben in Dibenzyl!). Aus diesem Grunde ist genaue Verfolgung der Absorption stets notwendig. Die filtrierte Lösung wird eingedampft, der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei gehen bei 13 mm und 145° (Badtemperatur 150—160°) 13 g stark lichtbrechendes, schwach gelbliches Öl über, das aus reinem Isostilben besteht.

Einwirkung von Lithium auf Isostilben.

Die Lösung wird momentan tief rotbraun. Reaktionsdauer: 24 Stunden.

Umsetzung mit Quecksilber: Das Additionsprodukt aus 5 g Isostilben wurde mit 100 g Quecksilber über Nacht geschüttelt und dann die Lösung mit Kohlendioxyd zu Ende entfärbt. Beim Abdampfen hinterließ die ätherische Flüssigkeit schimmernde, blättrige Aggregate, die, aus Benzin umkrystallisiert, bei 125° schmolzen und außerordentlich reines Stilben darstellten.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die wäßrige Lösung des in der üblichen Weise gewonnenen Lithiumsalzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die halbfeste, gelbliche Fällung mit wenig heißem Eisessig digeriert, abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Glitzernde Nadeln

[1]) Schlenk u. Weichselfelder, B. 56, 2232 (1923).

Digitized by Google

vom Schmelzp. 241°, die identisch waren mit den Krystallen der aus Stilben-di-lithium und Kohlendioxyd gewonnenen Säure.

Einwirkung von Natrium auf Isostilben.

Die Reaktion mit Natrium begann stets erst nach einigen Stunden; die Lösung war blauviolett; mitunter war eine Ausscheidung stahlblauer, kreisrunder Drusen zu beobachten.

Nach zweitägigem Schütteln wurde eine solche Lösung (ohne die abgeschiedenen Krystalle) mit Alkohol zersetzt. Der Ätherrückstand erwies sich als fast völlig reines Stilben (Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 125°). Die Natriumaddition war also noch in den ersten Anfängen; das Isostilben war jedoch bereits katalytisch zum Stilben umgelagert worden.

Umsetzung mit Quecksilber: Eine Röhre, in der 5 g Isostilben 14 Tage lang mit Natrium geschüttelt worden waren, wurde in der üblichen Weise mit 100 g Quecksilber behandelt. Der Ätherrückstand war reines Stilben.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die vom Äther befreite wäßrige Lösung des Natriumsalzes schied beim Ansäuern einen gut krystallisierten Niederschlag ab. Aus Anisol Krystalle vom Schmelzp. 229° unter Gasentwicklung — bei derselben Temperatur verflüssigte sich auch das Gemisch mit der aus Stilben-di-natrium gewonnenen Säure —, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

5,028 mg Subst.: 13,030 mg CO_2, 2,33 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$	Ber. C 71,1	H 5,2
	Gef. „ 70,7	„ 5,2.

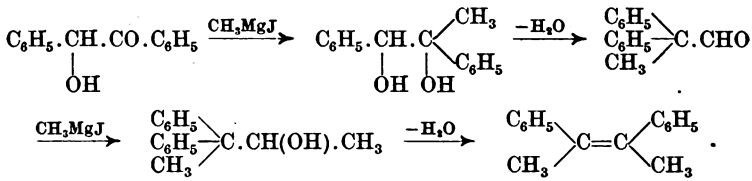
Es gelang übrigens nicht, das Isostilben durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit 1-proc. Natriumamalgam in das feste Isomere umzulagern.

III. Versuche mit dem sym. Di-phenyl-di-methyl-äthylen.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Vorschrift von J. Lévy[1]) auf dem durch folgendes Schema wiedergegebenen Wege dargestellt:

[1]) Bl. [4] 29, 872, 887 (1921).

Digitized by Google



Wie kürzlich Meisenheimer[1]) hervorgehoben hat, setzt man vorteilhaft Benzoin mit 3 Mol. Methylmagnesiumjodid um.

Wir erhielten aus 74 g Methyl-hydrobenzoin 52 g α,α-Diphenyl-propionaldehyd vom Kp.$_{14}$ 180°. Diese wurden mit 7,5 g Magnesium und 20 ccm Jodmethyl grignardiert. Das rohe, ölige, durch Jod etwas braun gefärbte Carbinol wurde mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Vakuum (Säbelkolben) erhitzt, dabei ging der Kohlenwasserstoff bei 16 mm und 156—158° über. Das schnell erstarrende Öl wurde mit Petroläther verrieben, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Schmelzp. 105°. (Bei Benutzung von Alkohol statt des Petroläthers erhält man stets ein krystallalkoholhaltiges Produkt).

Katalytische Hydrierung: 1 g Kohlenwasserstoff wurde mit 1 g Palladium-Bariumsulfat in 15 ccm Eisessig 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht; aus der filtrierten Lösung schieden sich bald die prächtigen, bei 123—125° schmelzenden Blätter des sym. *Diphenyl-dimethyl-äthans*[2]) ab.

Einwirkung von Natrium auf das sym. Di-phenyl-dimethyl-äthylen.

Die Umsetzung des Äthylens mit Natrium begann nach einigen Stunden; es entstand eine gelbbraune Lösung. Reaktionsdauer: 5 Tage.

Umsetzung mit Alkohol: Nach der Hydrolyse des alkaliorganischen Produktes wurde die ätherische Lösung in der üblichen Weise aufgearbeitet. Der Rückstand erstarrte von selbst, wurde mit Petroläther verrieben, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem durch katalytische Hydrierung gewonnenen Präparat: 124°.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die in der üblichen Weise erhaltene Säure bildete eine zähe Schmiere. Diese wurde ausgeäthert, die getrocknete ätherische Lösung bei Zimmertemperatur im Reagenzglas eingedunstet. Nach 24 Stunden hatte sich ein geringer weißer Niederschlag ausgeschieden, der abgesaugt und aus wenig Eisessig umkrystallisiert wurde. Die bei 296° noch unveränderten Prismen der sym. Diphenyl-dimethyl-bernsteinsäure wurden jedoch wegen Materialmangels nicht näher untersucht.

[1]) A. **456**, 147 (1927). [2]) Vgl. z. B. Klages, B. **35**, 2639 (1902).

Digitized by Google

Einwirkung von Lithium auf das sym. Di-phenyl-dimethyl-äthylen.

Mit Lithium entstand fast augenblicklich eine gelbbraune, alkaliorganische Lösung, aus der sich bald ein dicker, braunvioletter Niederschlag abschied. Reaktionsdauer: 3 Tage.

Die *Umsetzung mit Alkohol* verlief genau wie die entsprechende Reaktion bei der Natriumverbindung.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Die Säure wurde als amorpher, bräunlicher Körper erhalten, der sich unter Verschmierung spielend leicht in den üblichen Solvenzien löste. Als jedoch seine ätherische Lösung im Reagenzglas eindunstete, schied sich auf den zuerst ausfallenden Schmieren alsbald ein farbloses Krystallpulver ab, das sich jetzt in Äther nicht mehr löste und aus wenig Eisessig in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 296° (unter Zersetzung) erhalten wurde. Die vorliegende *isomere* sym. *Di-phenyl-di-methyl-bernsteinsäure* wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet. Sie ist nach unseren Beobachtungen jedenfalls nicht identisch mit der über die Natriumverbindung gewonnenen Säure.

0,0513 g Subst.: 0,1362 g CO_2, 0,0280 g H_2O.

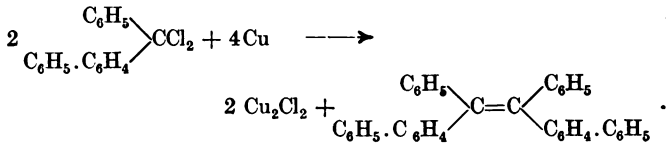
$C_{18}H_{18}O_4$	Ber.	C 72,5	H 6,0
	Gef.	„ 72,4	„ 6,1.

Umsetzung mit Quecksilber: Das aus 2 g Kohlenwasserstoff und Lithium — der Versuch unter Anwendung von Natrium verlief völlig in derselben Weise — erhaltene Additionsprodukt wurde mit 100 g Quecksilber über Nacht geschüttelt und die schon fast farblose ätherische Flüssigkeit mit Kohlendioxyd zu Ende entfärbt. Sie hinterließ ein bald in blumigen Gebilden erstarrendes Öl. Aus Petroläther irisierende Rhomben, die für sich und mit dem Ausgangsmaterial gemischt bei 106° schmolzen.

IV. Versuche mit den beiden sym. Di-phenyl-di-biphenyl-äthylenen.

Darstellung. Ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen cis-trans-isomeren Di-phenyl-di-biphenyl-äthylene erhält man, wenn man das Chlorid des Phenyl-biphenyl-ketons mit Kupferbronze behandelt:

Digitized by Google



Das notwendige *Ketochlorid* wurde nach folgender Vorschrift gewonnen: 50 g Phenyl-biphenyl-keton[1]) werden, mit 43 g Phosphorpentachlorid innig gemischt, in ein 160° heißes Bad gebracht und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Aus der hellblauroten Lösung wird bei 100° im Vakuum alles Phosphoroxychlorid verjagt; der Rückstand wird dann in 150 ccm Ligroin eingegossen. Aus der schwach gelblichen Lösung scheiden sich bei kurzem Stehen farblose Nädelchen ab, die jedoch bei Berührung mit der Luft oberflächlich rosa werden. Die sich darin ausdrückende Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Ketochlorids macht es notwendig, das Material alsbald nach der Darstellung zu verarbeiten. Es wird zu diesem Zwecke nur scharf abgesaugt und nochmals mit Ligroin gewaschen. Bei 72° (im zugeschmolzenen Röhrchen) schmilzt es zu einer schwach weinroten Flüssigkeit (Ausbeute 56 g).[2])

0,1560 g Substanz verbrauchten nach der Zersetzung mit alkoholischem Natriumäthylat (halbstündiges Erwärmen am Wasserbad) 10,0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{19}H_{14}Cl_2$ Ber. Cl 22,7 Gef. Cl 22,8.

[1]) Für die Darstellung des Phenyl-biphenyl-ketons haben wir die folgende, von der von Schlenk früher [Vanino, Präparative Chemie 2, 515 (1914)] gegebenen abweichende, etwas einfachere Methode ausgearbeitet: 65 g Biphenyl, 50 g Benzoylchlorid und 75 g grob gepulvertes Aluminiumchlorid werden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff 5 Stunden gekocht. Dabei beginnt schon nach etwa 30 Minuten eine Abscheidung feiner Nädelchen, deren Menge sich weiterhin noch vermehrt. Nach dem Ablauf der angegebenen Zeit gießt man in ein Gemisch von Eis und rauchender Salzsäure, läßt über Nacht stehen, trennt ab, wäscht mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und dampft ein. Das hinterbleibende rote Öl erstarrt auf Zusatz von Petroläther schnell. Die Krystallmasse wird — zur Entfernung überschüssigen Biphenyls — dreimal mit zusammen 1 Liter Petroläther ausgekocht und das dabei ungelöst bleibende Keton portionsweise aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 104°. Ausbeute: 55—60 g.

[2]) Das Ketochlorid wurde in unreinem Zustand (Schmelzp. 45/47° aus Petroläther) bereits von Norris, Thomas und Brown, B. 43, 2957 (1910) gewonnen.

Digitized by Google

Zur Darstellung der beiden cis-trans-isomeren sym. *Diphenyl-di-biphenyl-äthylene* werden 30 g Ketochlorid mit 60 g reiner Kupferbronze[1]) in 300 ccm Benzol vier Stunden im Kohlendioxydstrom gekocht. Trotz Anwendung möglichst wasserfreier Materialien entweicht dabei doch stets Chlorwasserstoff, und dementsprechend tritt auch Phenylbiphenylketon in den Reaktionsprodukten auf, eine Tatsache, die jedoch in Anbetracht der leichten Zugänglichkeit des Materials nicht von Bedeutung ist. Die heiße benzolische Lösung wird filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand erstarrt bald. Er wird zerrieben und mit 375, dann mit 150 ccm absolutem Äther ausgekocht. Das ungelöst Gebliebene stellt bereits in großer Reinheit das höherschmelzende Äthylen dar; es wird nur noch einmal aus einem Gemisch gleicher Teile Dioxan und Eisessig umkrystallisiert. Haarfeine Nadeln vom Schmelzpunkt 255°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Xylol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden. Ausbeute aus 100 g Ketochlorid: 19 g.

0,1993 g Subst.: 0,6875 g CO_2, 0,1070 g H_2O.

$C_{38}H_{28}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 94,1	„ 6,0.

Das ätherische Extrakt des Rohproduktes hinterläßt beim Eindampfen ein Gemisch von Phenyl-biphenyl-keton und dem niedriger schmelzenden Äthylen-Kohlenwasserstoff. Ersteres löst sich allein beim Auskochen mit 150 ccm Methylalkohol. Der nicht in den Methylalkohol gehende Anteil wird nun gleichfalls aus einem Gemisch von Dioxan und Eisessig umkrystallisiert, in dem er ungleich löslicher ist als das bei 255° schmelzende Isomere, und so in lanzettförmigen Krystallen vom unscharfen Schmelzp. 208° erhalten (Ausbeute: 16 g). Dieses Isomere ist jedoch noch nicht rein, sondern muß noch wiederholt aus Dioxan-Eisessig umkrystallisiert werden, bis es den Schmelzpunkt 218° erreicht hat. Dabei geht natürlich ein Teil des Materials verloren. Zur Analyse wird die Substanz gleichfalls zwei Stunden in der Trockenpistole (Xylol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

---

[1]) Reinigung nach Schlenk, B. 44, 1172 (Anm.) (1911).

Digitized by Google

0,0654 g Subst.: 0,2254 g CO_2, 0,0351 g H_2O.

$C_{38}H_{28}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 94,0	„ 6,0.

Einwirkung von Alkalimetallen auf die beiden sym. Diphenyl-di-biphenyl-äthylene.

Für die Umsetzung mit Alkalimetallen ist es aus den im theoretischen Teil näher erörterten Gründen gleichgültig, von welchem Isomeren man ausgeht. Beide liefern beim Schütteln mit Natrium ein rein dunkelblaues, in Äther relativ leicht lösliches Additionsprodukt, beim Schütteln mit Lithium dagegen einen rotstichig violetten, also schon in der Farbe von der Natriumverbindung deutlich verschiedenen metallorganischen Körper. Trotzdem verlief die *Umsetzung mit Alkohol* in allen Fällen gleich: Die durch Alkoholzusatz entfärbte Lösung schied bei kurzem Stehen bereits einen reichlichen, gut krystallisierten Niederschlag ab, der abgesaugt wurde (Aufarbeitung des Filtrates siehe unten). Unlöslich in Propyl- und Amylalkohol, erschien er aus Xylol in prächtigen, ovalen Blättchen vom Schmelzp. 247° (Mischprobe mit dem hochschmelzenden Äthylen unscharf 230—240°), die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

0,0856 g Subst.: 0,2935 g CO_2, 0,0467 g H_2O.

$C_{38}H_{30}$	Ber.	C 93,8	H 6,2
	Gef.	„ 93,5	„ 6,1.

In allen Versuchen gelingt es, auch das *isomere sym. Diphenyl-di-biphenyl-äthan* — wegen der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome sind ein Racem- und ein Mesokörper möglich — bei Innehaltung der folgenden Vorschrift zu fassen: Das ätherische Filtrat (siehe oben) vom beschriebenen Äthan (Schmelzp. 247°) wird eingedampft und der farblose Rückstand zunächst gleichfalls aus Xylol, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Dabei erscheinen zunächst prächtig blitzende Würfel, von denen nach einigem Stehen — solange sie noch einheitlich sind — die überstehende Flüssigkeit abgegossen wird. Letztere wird wieder zum Sieden erhitzt, erkalten gelassen und ebenso behandelt. Das neue Isomere ist nach

Digitized by Google

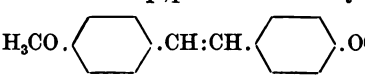
nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig analysenrein. Würfel oder Prismen mit etwas geschweiftem, rhombischem Grundriß. Schmelzp. 205—206°.

Zur Analyse wurde die Substanz, die stets nur in geringer Menge auftritt, 2 Stunden in der Trockenpistole (Xylol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

4,909 mg Subst.: 16,810 mg CO_2, 2,80 mg H_2O.

$C_{38}H_{30}$	Ber.	C 93,8	H 6,2
	Gef.	„ 93,4	„ 6,4.

V. Versuche mit p,p'-Dimethoxy-iso-stilben.



Wie das Isostilben aus Tolan (vgl. S. 115) läßt sich das bisher unbekannte p,p'-Dimethoxy-iso-stilben durch katalytische Hydrierung von p,p'-Dimethoxy-tolan (Darstellung S. 82) gewinnen. Allerdings wird diese Darstellung dadurch beträchlich erschwert, daß das Dimethoxytolan nicht wie Tolan selbst zuerst quantitativ zum Isostilben reduziert wird und erst dann mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit einer Weiterhydrierung unterliegt; man erhält hier vielmehr auch bei Zuführung von genau zwei Atomen Wasserstoff pro Molekül Dimethoxytolan nebeneinander ein Gemisch von Ausgangsmaterial, Dimethoxydibenzyl und Dimethoxyisostilben. Letzteres kann man jedoch glatt gewinnen, wenn man die nachstehende Vorschrift genauestens befolgt.

Als Lösungsmitttel für die Hydrierung dient gereinigtes 1,4-Dioxan, wie es durch folgende Behandlung gewonnen wird: Das käufliche Dioxan wird etwa vier Wochen mit reichlich Ätzkali (in Stangen) stehen gelassen, wobei sich eine ölige Schicht am Boden des Gefäßes abscheidet. Von dieser wird abgegossen und destilliert. Die zwischen 95 und 105° siedende Hauptmenge wird noch über Natriumdraht getrocknet.

10 g p,p'-Dimethoxy-tolan werden in 50 ccm siedendem Dioxan gelöst und in der Schüttelente nach Zusatz von 1 g Katalysator ohne weitere Erwärmung mit Wasserstoff behandelt. Im Verlauf von 25—35 Minuten werden die berechneten 903 ccm (unter Normalbedingungen) Wasserstoff aufgenommen, ohne daß sich gegen Ende der Absorption ein Abnehmen der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar macht.

Digitized by Google

Man filtriert, versetzt mit viel Wasser und saugt den Niederschlag scharf ab (Substanz A). Mit dem Wasser sammelt sich in der Saugflasche eine gelbes Öl (Substanz B).

(A). Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von *p,p'-Dimethoxy-tolan* und *p,p'-Dimethoxy-dibenzyl.* Letzteres ist in Eisessig ungleich löslicher als der Acetylenkörper und kann daher durch Auskochen mit nicht zuviel Eisessig isoliert werden. Aus Propylalkohol Krystalle vom Schmelzp. 123°, die Schwefelsäure im Gegensatz zum Tolan nur braunstichig rot färbten und zur Analyse in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.[1])

0,0882 g Subst.: 0,2565 g CO_2, 0,0583 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber.	C 79,3	H 7,4
	Gef.	„ 79,3	„ 7,4.

Der in Eisessig ungelöst gebliebene Anteil des Niederschlages (A) wurde durch Schwefelsäurereaktion und Mischprobe (140°) als Dimethoxytolan erkannt.

(B). Das gelbe Öl ist fast reines *Dimethoxy-isostilben.* Dieses hinterbleibt aus einer ätherischen Lösung beim Verreiben mit wenig Petroläther und starkem Abkühlen krystallin. Aus Petroläther Oktaeder vom Schmelzp. 37°. Ausbeute: 7 g aus 30 g Dimethoxytolan.

0,1469 g Subst.: 0,4304 g CO_2, 0,0911 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber.	C 80,0	H 6,7
	Gef.	„ 79,9	„ 7,0.

Durch Vakuumdestillation läßt sich das Isostilben — auch in diesem Punkt besteht ein Unterschied zwischen den p,p'-Dimethoxyverbindungen und den nicht methoxylierten Körpern — nicht gut reinigen. Das bei 14 mm und 217—219° übergehende Destillat erstarrt schnell, besteht jedoch aus einem Gemisch von viel Dimethoxyisostilben und wenig Dimethoxystilben, das durch Umlagerung in der Hitze aus ersterem entstanden sein muß. Das Dimethoxy-stilben ist in Petroläther unlöslich und bleibt daher beim Auskochen mit diesem Lösungsmittel allein zurück. Aus Eisessig Krystalle vom Schmelzp. 212—213°, wie er auch in der Literatur[2]) angegeben ist.

[1]) Vgl. z. B. Manchot u. Zahn, A. 345, 329 (1906).

[2]) Vgl. z. B. Wiechell, A. 279, 341 (1894).

Digitized by Google

Aufeinanderfolgende Einwirkung von Lithium und von Quecksilber auf die ätherische Lösung des Dimethoxy-isostilbens führt gleichfalls und in guter Ausbeute zu dem hochschmelzenden Isomeren. Eine solche Umlagerung ist zugleich — im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Bildungsweisen — gegenwärtig der einzige präparativ gangbare Weg, auf dem das p,p'-Dimethoxy-stilben gewonnen werden kann.

Kapitel 3. Über Ringneigung in aromatischen Ringsystemen.

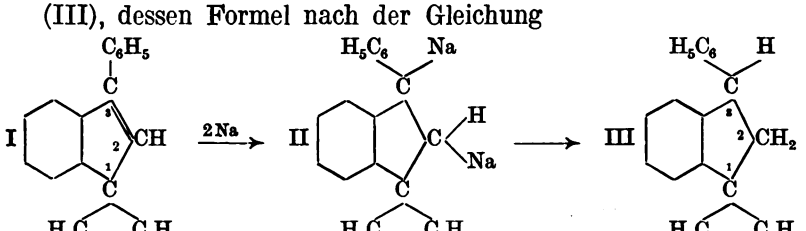
Die experimentelle Grundlage für die im nachfolgenden darzustellenden Untersuchungsergebnisse bildeten die bereits von uns geschilderten Erfahrungen, daß

1. Wasserstoff einerseits und Alkalimetall andererseits sich an ungesättigte Verbindungen sterisch verschieden anzulagern pflegen und

2. daß auch die Addition der Alkalimetalle Natrium und Lithium verschiedenartig verläuft, wenn cis-trans-isomere Additionsprodukte gebildet werden können.

Waren diese Beobachtungen an sich von valenzchemischem Interesse, so erhielten sie ganz besondere Bedeutung dadurch, daß sie uns bei der Bearbeitung von Inden-, Anthracen- und Fluorenderivaten einen ganz neuartigen Einblick in den Aufbau dieser kondensierten Ringsysteme gewinnen ließen. Unsere diesbezügliche Untersuchung entwickelte sich folgendermaßen:

Bei der Addition von Natrium an *1,1,3-Tri-phenyl-inden* (I) und darauffolgender Hydrolyse des metallorganischen Produktes (II) gewannen wir ein *1,1,3-Tri-phenyl-dihydro-inden* (III), dessen Formel nach der Gleichung



außer Zweifel stand. Diese Verbindung indessen erwies sich als keineswegs identisch mit dem Triphenyl-dihydro-inden, welches aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch zwei übliche

Digitized by Google

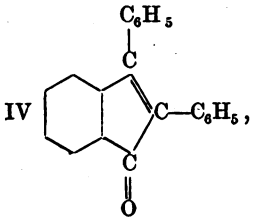
Reduktionsmethoden, nämlich durch Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff oder durch katalytische Hydrierung, entsteht und für das auch nur die oben wiedergegebene Formel in Frage kam. Unsere ursprüngliche Vermutung, es handele sich um Dimorphie des Tri-phenyl-dihydro-indens, mußten wir aufgeben, nachdem wir fanden, daß sich durch keine der üblichen Umwandlungsmethoden die eine Form in die andere überführen ließ. Die Erklärung durch Dimorphie schied vollends dadurch aus, daß die beiden Substanzen nicht nur in krystallisierter Form, sondern auch in ihrem Schmelzfluß sich als durchaus verschieden erwiesen. Während nämlich das durch die normalen Hydrierungs- bzw. Reduktionsmethoden erhaltene Produkt (vom Schmelzp. 112°) im geschmolzenen Zustand eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit bildete, war die Schmelze des über die natriumorganische Verbindung gewonnenen Triphenyl-dihydro-indens (vom Schmelzp. 133°) auch, wenn man von einem völlig farblosen, gut krystallisierten und zweifellos reinen Produkt ausging, ausgesprochen gelbgrün; beim Wiedererstarren verlor sich die Farbe völlig, und diese Farberscheinung war am selben Objekt beliebig oft reproduzierbar.

Prüft man die Formel des Triphenyl-dihydro-indens (III) auf die Möglichkeit von Stereoisomerie, so zeigt sich, daß allerdings durch die Bindungen am Kohlenstoffatom-3 zwei enantiomorphe Moleküle existieren können. Um Enantiomorphie konnte es sich in unserem Falle, wie aus dem Gesagten sich ja ohne weiteres ergibt, natürlich nicht handeln, für die bestehende Stereoisomerie war demzufolge nach einer anderen Begründung zu suchen. Da die bisherige Anschauung, welche die beiden Ringe des Indens in eine einzige Ebene verlegt, keine Möglichkeit für eine solche Begründung ersehen ließ, sahen wir uns gezwungen, diese klassische Auffassung zu verlassen und aus der Existenz der beiden Stereoisomeren zu folgern, daß — zunächst wenigstens im Triphenyl-dihydro-inden — die zwei Ringflächen gegeneinander geneigt sein müssen. Diese gewiß revolutionäre Auffassung gibt natürlich eine Erklärung für unsere Beobachtungen; denn es kann in dem einen Fall die am Kohlenstoffatom 3 gebundene Phenyl-

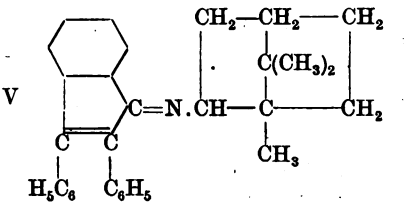
Digitized by Google

gruppe nach der Seite des Sechsrings, im anderen Fall nach der entgegengesetzten Seite gelegen sein.

Der Aufbau des 1,1,3-Triphenyl-dihydro-indens weist an sich nichts so Ungewöhnliches auf, daß eine besondere räumliche Orientierung der Ringe hier irgendwie begründet wäre. Es erschien uns deshalb die gemachte Hypothese von der Ringneigung nur dann haltbar, wenn sie auch Gültigkeit für andere Indenderivate besaß. Eine für die Entscheidung unserer Frage in diesem Sinne günstige Grundlage bot folgende Überlegung: Im Falle von Ringneigung im Indensystem muß eine große Anzahl von Indenderivaten asymmetrisch gebaut sein, die bei Nichtvorhandensein von Ringneigung eine Symmetrieebene für das Molekül besitzen müssen, nämlich die gemeinsame Ringebene selbst. Solches gilt z. B. für alle Indone. Ist — und das war ein experimentum crucis für die von uns aufgeworfene theoretische Frage — z. B. in dem experimentell unschwer zugänglichen *2,3-Diphenyl-indon* (IV)



IV



V

der Sechsring gegen den Fünfring geneigt, dann ist das Molekül asymmetrisch gebaut und muß sich als Racemat in die aktiven Komponenten spalten lassen. Diese Spaltung ist uns eindeutig gelungen.

Waren wir ursprünglich durch die Auffindung des isomeren Kohlenwasserstoffpaares zu einer Hypothese gezwungen, die uns selbst zwar kühn erschien, die aber allein uns die notwendige Erklärung gab, so zwingt nunmehr die Beobachtung der Asymmetrie des Diphenylindons ganz unabhängig von den Beobachtungen an den Triphenyl-dihydro-indenen zur Annahme von Ringneigung im System des Indens und Dihydroindens.

In Anbetracht der Wichtigkeit dieses Ergebnisses wollen wir schon hier den Gang unserer diesbezüglichen Versuche

Digitized by Google

skizzieren. Wir kondensierten das Indon mit d-Bornylamin[1]), krystallisierten die erhaltene Schiffsche Base (V) fraktioniert und erhielten so eine stark rechtsdrehende Krystallfraktion. Diese hydrolysierten wir zum Diphenylindon. Da letzteres wegen seiner intensiven braunroten Farbe sich für die Untersuchung im Polarisationsapparat schlecht eignete, führten wir es in sein Phenylhydrazon über, welches nur gelb ist und durch seine gute Krystallisationsfähigkeit noch eine besonders sichere Gewähr dafür bot, daß nicht etwa optisch aktives Bornylamin mitgezogen war. Die Untersuchung dieses Phenylhydrazons führte zu dem erhofften und erwarteten Resultat: Die Verbindung erwies sich nämlich als eindeutig optisch aktiv und zwar — was jeden Versuchsfehler völlig ausschließt — im Gegensatz zum verwendeten d-Bornylamin linksdrehend (spezifische Drehung 18,5°).

Das überraschende Ergebnis dieser Untersuchungen hat uns begreiflicherweise veranlaßt, nunmehr auch andere kondensierte Ringsysteme bezüglich ihres räumlichen Baues zu prüfen. Bis jetzt haben wir uns in diesem Sinne eingehend beschäftigt mit *Anthracen* und *Fluoren*, und es soll schon hier gesagt sein, daß die Frage, ob auch in diesen Ringsystemen Ringneigung vorhanden ist, bestimmt zu bejahen ist.

Was die Raumchemie des Anthracens anlangt, so haben wir folgende sichergestellte Experimentalbefunde unseren theoretischen Erörterungen als Grundlage vorauszuschicken. Wir haben festgestellt

a) die Existenz von je drei stereoisomeren *9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäuren* (VI) und *9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-anthracen-9,10-dicarbonsäuren* (VII),

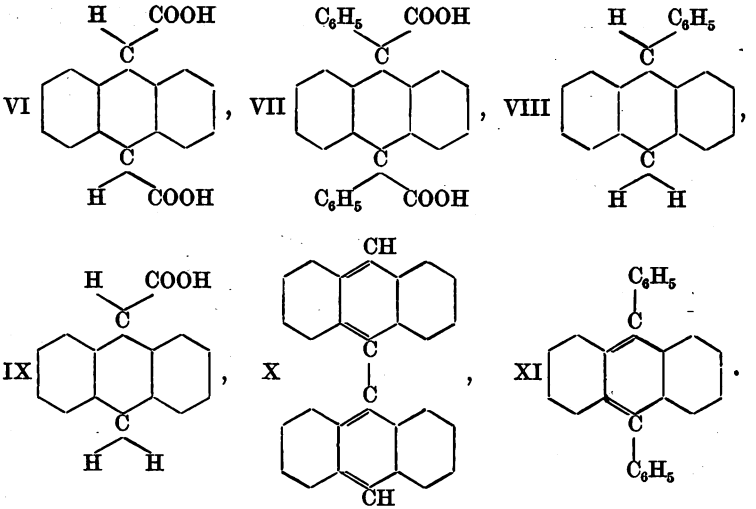
b) die Existenz von je zwei stereoisomeren *9-Phenyl-9,10-dihydro-anthracenen* (VIII) und *9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäuren* (IX),

c) die Existenz von je zwei stereoisomeren *9,9'-Bianthrylen* (X) und *9,10-Diphenylanthracenen* (XI)

---

[1]) Für die gütige Überlassung einer größeren Menge wertvollen Bornylamins sind wir der Firma Schimmel u. Co. (Miltitz bei Leipzig) sehr zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

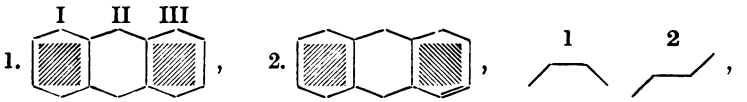


Überträgt man die für das Inden gewonnene Erkenntnis der Ringneigung auf das Gebiet des Anthracens und prüft, ob die Annahme solcher Ringneigung auch hier die gefundenen, andernfalls unerklärlichen Isomerien zu begründen vermag, so muß man sich zunächst darüber klar sein, daß in dem System der *drei* kondensierten Ringe sich die Möglichkeit von Ringneigungen etwas komplizierter darstellt. Es kann nämlich sowohl Neigung eines der zwei seitlichen Sechsringe als auch Neigung der beiden äußeren Sechsringe in Frage kommen. Erscheint es uns an sich schon aus Symmetriegründen wenig plausibel, daß einer der Sechsringe mit dem mittleren Ring in der gleichen Ebene sich befinden, der andere dagegen gegen den mittleren Ring geneigt sein soll, so scheidet die Annahme solcher räumlicher Konstellation für uns auch aus positiven Gründen aus. Sie würde nämlich die experimentell einwandfrei erwiesene Existenz von je zwei stereoisomeren 9,9′-Bianthrylen und 9,10-Diphenyl-anthracenen in keiner Weise erklären können. Somit bleibt als zweite mögliche Annahme diejenige der Neigung der beiden äußeren Sechsringe gegen die Ebene des mittleren Sechsrings. Hier wiederum wird man mit folgenden zwei sich gegenseitig nicht ausschließenden Möglichkeiten zu rechnen haben:

Digitized by Google

1. Ring I und Ring III sind beide nach derselben Seite von Ringebene II geneigt.

2. Ring I und Ring III sind nach verschiedenen Seiten von Ring II geneigt.



Für alle von uns gefundenen Isomeriefälle bei substituierten Dihydroanthracenen kommt nur Annahme 1 in Betracht. Denn ein Dihydroanthracen vom Bau des Schemas 2 könnte weder drei stereoisomere 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäuren oder drei 9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-anthracen-9,10-dihydro-carbonsäuren noch auch zwei stereoisomere 9-Phenyl-9,10-dihydro-anthracene oder zwei 9,10-Dihydroanthracen-9-carbonsäuren erklären. Räumliche Lagerung im Sinne der Annahme 1 dagegen erklärt diese angeführten Isomerien vollständig, wie eine einfache Betrachtung zeigt.

Die drei 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäuren können folgendermaßen konstitutiert sein:

1. Die zwei Carboxylgruppen befinden sich in dem von den drei Ringebenen bestimmten Raum, die zwei 9,10-Wasserstoffatome außerhalb desselben.

2. Die zwei 9,10-Wasserstoffatome befinden sich in dem von den drei Ringebenen bestimmten Raum, die zwei Carboxylgruppen außerhalb desselben.

3. Je eine Carboxylgruppe und das zugehörige p-ständige Wasserstoffatom befinden sich innerhalb und außerhalb des von den drei Ebenen bestimmten Raumes.

Für die 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäuren gilt natürlich dasselbe.

Die Existenz zweier 9-Phenyl-9,10-dihydro-anthracene und zweier 9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäuren erklärt sich natürlich ohne weiteres bei Annahme von Ringneigung so, daß die Phenyl- bzw. Carboxylgruppe in dem von den Ringebenen eingeschlossenen Raum oder außerhalb desselben gelagert sein kann.

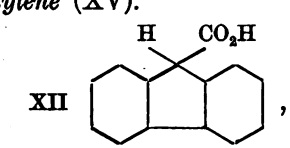
Digitized by Google

Bei den Isomeriefällen, bei welchen es sich nicht um Dihydroanthracenderivate, sondern um Derivate des Anthracens selbst handelt, liegt die Sache anders: Hier genügt nämlich die Annahme nicht, die mit den Beobachtungen bei den Dihydroanthracenderivaten in bester Übereinstimmung steht, daß die beiden geneigten äußeren Ringebenen auf der gleichen Seite von der mittleren Ebene sich aufbauen. Man kommt vielmehr hier nicht um die Annahme herum, daß sowohl die räumliche Situation, wie sie durch Schema 1, als auch die sterische Orientierung, wie sie durch Schema 2 wiedergegeben wird, praktisch realisiert sind. In diesem Sinne z. B. findet die Existenz von zwei 9,10-Diphenyl-anthracenen ihre Erklärung in dem Vorhandensein zweier durch ihre Neigung sich unterscheidender Anthracensysteme.

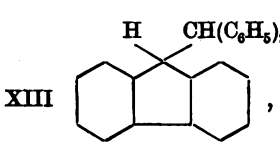
Wir verkennen nicht, daß unter unseren neuen Erkenntnissen die der Existenz zweier durch verschiedene Ringlagen isomerer Anthracensysteme diejenige ist, welche von den alten Anschauungen auf dem Gebiete der Stereochemie sich am weitesten entfernt. Daß unsere Versuche auf dem Fluorengebiete uns zu sinngemäß ganz gleichen Erkenntnissen geführt haben, scheint uns deshalb auch besonders wichtig. Grundlegend für unsere Überlegungen auf dem Gebiete der Fluorenderivate sind folgende, von uns gemachte sichere Erfahrungen:

a) Es gibt je zwei stereoisomere *Fluoren-9-carbonsäuren* (XII), *9-Benzhydryl-fluorene* (XIII) und *9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäuren* (XIV),

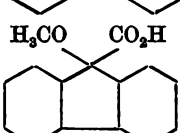
b) Es gibt zwei stereoisomere *Biphenylen-diphenyl-äthylene* (XV).



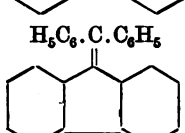
XII ,



XIII ,



XIV ,



XV .

Bei der Deutung dieser neuartigen Isomerien ist die Situation, wie schon oben erwähnt, genau dieselbe, wie bei

Digitized by Google

der Isomerendeutung in der Anthracenreihe. Die einen Isomerien, und zwar die unter a) angeführten, finden ihre zwanglose Erklärung, wenn man annimmt, daß die zwei Sechsringe des Fluorensystems gegen die Ebene des Fünfrings geneigt sind und im Raum sich auf derselben Seite der letztgenannten Ebene befinden. Diesfalls hat man ohne weiteres die Existenz je zweier Fluoren-9-carbonsäuren, 9-Benzhydryl-fluorene und 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäuren zu erwarten. Den Fall der Stereoisomerie der Biphenylen-diphenyl-äthylene hingegen vermag diese Annahme allein auch nicht zu erklären. Wie wir beim Bianthryl und Diphenylanthracen eine plausible Erklärung in der Existenz zweier Anthracensysteme gesehen haben, so folgern wir hier aus unseren experimentell, wie wir glauben, völlig gesicherten Beobachtungen, daß auch das Fluorensystem wenigstens unter gewissen Voraussetzungen zwei verschiedene räumliche Anordnungen besitzt.

Die Existenz der unter a) aufgeführten Isomerien entspricht gewissermaßen einer cis-cis-Stellung der äußeren Ebenen zur Ebene des Fünfrings. Die Isomerie der unter b) aufgeführten zwei Biphenylen-diphenyl-äthylene läßt darüber hinaus erkennen, daß auch eine cis-trans-Neigung der beiden äußeren Ebenen zur mittleren Ebene auftreten kann. Es scheint uns kein Zufall zu sein, daß die Zweigestaltigkeit beim Anthracen wie beim Fluoren gerade in solchen Fällen von uns erkannt worden ist, wo die zentralen Kohlenstoffatome (9,10 bzw. 9) zwei ihrer Valenzen in Form von Doppelbindungen betätigen.

Es erscheint uns eigentlich überflüssig zu betonen, daß wir bei diesen Versuchen streng darauf bedacht waren, nicht Opfer von Verwechslungen von Polymorphie mit Raumisomerie zu werden und daß wir uns mit bekannten Methoden vor Irrtümern in dieser Richtung gesichert haben.

Als neuen, zuweilen gut brauchbaren analytischen Behelf für die Charakterisierung von Raumisomeren (wenigstens im Fall von Ringsystemen) haben wir die Einwirkung von Kathodenstrahlen erkannt, von welcher bekannt ist, daß sie viele, besonders aromatische Verbindungen mit charakteristischem Licht aufleuchten und in der Regel auch nachleuchten läßt. Die Farbe des Lichtes, welches während der

Digitized by Google

Kathodenbestrahlung ausgesandt wird, ist dabei keineswegs immer gleich der Farbe des Lichtes beim Nachleuchten. Als Apparat für diese Versuche dienten uns Kathodenröhren mit Schliffen von der Form der Fig. 3.

Die Handhabung ist äußerst einfach. Gefäß *a* wird etwa bis zu der in der Zeichnung angedeuteten Höhe mit Kokoskohle oder Carboraffin gefüllt, die zu bestrahlende Substanz in Gefäß *b* eingeführt. Durch Eintauchen des Schenkels *a* in flüssige Luft wird für das nötige Vakuum gesorgt, dann wird, um merkliche Zerstörung des Untersuchungsobjektes durch die Kathodenstrahlen hintanzuhalten, auch Schenkel *b* gekühlt und schließlich das Induktorium eingeschaltet.

Über das spezielle Verhalten der einzelnen Isomeren ist an den betreffenden Stellen Mitteilung gemacht. Fast ausnahmslos geben raumisomere Verbindungen charakteristisch verschiedene Lichterscheinungen, während polymorphe Modifikationen derselben Substanz dieselbe Kathodenlumineszenz zeigen.

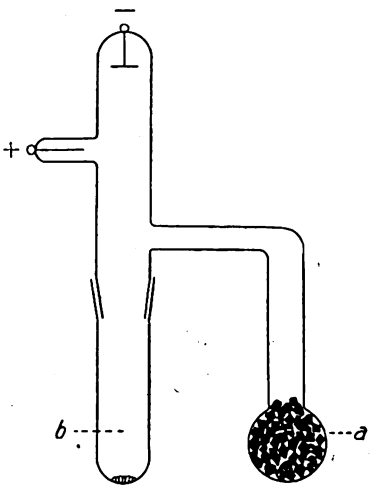


Fig. 3.

Nachdem bezüglich der Systeme des Anthracens und Dihydroanthracens, des Fluorens und des Indens die mitgeteilten Erkenntnisse gewonnen sind, wird es eine unserer nächsten Aufgaben sein, auch andere Systeme, wie das des Naphtalins, auf die räumliche Anordnung der vorhandenen Ringe zu prüfen. Unter der Voraussetzung, daß die beiden von uns auf S. 72 u. 75 beschriebenen Körper die Konstitution von *1,2,3-Tri-phenyl-naphtalin* besitzen, ist auch hier die Frage im Sinne der Ringneigung bereits entschieden. Da bezüglich des einen der beiden Körper aber doch eine gewisse Unsicherheit besteht, messen wir diesem Einzelbefund noch keine maßgebende Bedeutung bei.

Im folgenden bringen wir unseren Arbeitsbericht über die dargelegten Isomeriefälle. Da wir dieses Kapitel zum Teil

Digitized by Google

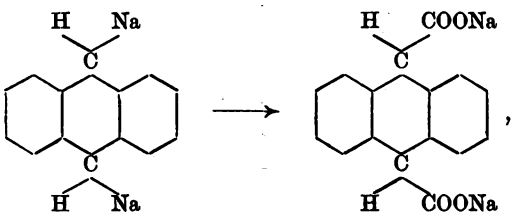
auch unter anderen Gesichtspunkten als denen der Ringneigung bearbeiteten, so haben wir hier auch Resultate anzugeben, die im obigen noch nicht berührt sind.

A. Stereoisomere Anthracenderivate.

a) Die drei stereoisomeren 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäuren.

(Mitbearbeitet von *Ottilie Blum* und *Karl Ehninger*).

1. Bereits in der ersten Publikation[1]) haben wir eine auf dem Wege über Di-natrium-dihydro-anthracen gewonnene 9,10-Dihydroanthracen-di-carbonsäure beschrieben, zu der man leicht dadurch gelangt, daß man Kohlendioxyd auf die natriumorganische Verbindung einwirken läßt



das gebildete Natriumsalz aus der ätherischen Suspension mit Wasser ausschüttelt, die Lösung vom Äther abtrennt, einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann ansäuert. Diese Säure krystallisiert in lanzettförmige Nadeln und schmilzt bei 286° unter Gasentwicklung. Wir wollen diese bereits bekannte Säure als α-Säure bezeichnen.

2. Zu einer mit der α-Säure stereoisomeren Verbindung kommt man, wenn man an der genannten Arbeitsweise nur einen Punkt verändert, nämlich, wenn man das Erhitzen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes vor der Ausfällung der Säure unterläßt. Dann bleibt die freie Dicarbonsäure in der wäßrigen Lösung, aus der sie — zweckmäßig nach Sättigung der Flüssigkeit mit Ammonsulfat — durch mehrfaches Extrahieren mit Äther herausgeholt werden kann. Wird der Äther im Vakuum abgedunstet, so hinterbleibt ein gelbes Öl, das beim Verreiben mit wenig Äther in ein farbloses Krystallpulver

[1]) B. 47, 473 (1914).

Digitized by Google

übergeht. (Mitunter hinterblieb der Körper auch direkt in Form feiner Nädelchen.) Die vorliegende Säure, die in siedendem Wasser fast völlig löslich ist und bei 283° unscharf unter Zersetzung schmilzt, nachdem bereits bei 140° ein deutlicher Ruck (Wasserverlust?) stattgefunden hat, enthält 1 Mol. Krystallwasser, das in einem Vakuum von 16 mm bei 113° weggeht. Dabei wird die Säure wasserunlöslich; ebenso verliert sie ihr Krystallwasser beim Umkrystallisieren aus Essigester. Sie bildet dann glitzernde Prismen, die gegen 264° etwas sintern, dann aber unverändert bleiben, um bei 294° unter Gasentwicklung klar zu schmelzen. Zum Zwecke präziser Unterscheidung dieser Dihydrosäure nennen wir sie die β-Form. Sie wird stets auch erhalten, allerdings in geringer Menge, wenn man das wäßrige Filtrat der α-Säure bei deren Darstellung ausäthert.

3. Während die schon früher beschriebene Additionsverbindung von Natrium an Anthracen in Lösung grünstichig violette Farbe besitzt, ist die Lösung des Anthracen-dilithiums rein rotviolett. Dieser augenfällige Unterschied scheint uns auf cis-trans-Isomerie hinzudeuten, obwohl die organische Chemie kein diesbezügliches Vergleichsmaterial aufweist. In der anorganischen Stereochemie dagegen sind sehr wohl Fälle von Farbverschiedenheit zwischen cis-trans-Isomeren beobachtet worden. So ist z. B. bei den Dichloro- und den Dibromosalzen der cis-trans-isomeren Kobaltiake $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ die eine Reihe grün (Praseosalze), die andere violett (Violeosalze).

Solche cis-trans-Isomerie der Natrium- und Lithiumverbindungen ist nach den in Kapitel 2 dieser Abhandlung niedergelegten Erfahrungen beim Anthracen von vornherein bereits wahrscheinlich. Diesem Umstand entsprechend ist das Lithiumsalz, welches man bei Einwirkung von Kohlendioxyd auf die lithiumorganische Verbindung erhält, nicht das Salz der α-Säure. Die aus der Lithiumverbindung gewonnene Säure ist jedoch auch nicht identisch mit unserer β-Säure, sondern repräsentiert eine dritte räumliche Konfiguration und soll deshalb als γ-Säure bezeichnet werden. Für die Darstellung dieser Säure ist es nach unserer Erfahrung gleich-

Digitized by Google

gültig, ob man die zunächst erhaltene Salzlösung erwärmt oder kalt sofort ansäuert. In beiden Fällen scheidet sich die Säure als schwer lösliche Verbindung in feinkrystallinischer Form aus. Umkrystallisieren aus Propylalkohol oder Essigester führt zu würfelförmigen Krystallen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen tritt scharf bei 267° sehr merkliche Volumvergrößerung ein, aber erst bei 297° erfolgt Schmelzung unter Gasentwicklung. Die Identität dieses Schmelzpunktes mit dem bei der β-Säure beobachteten und der Umstand, daß auch die Mischprobe beider Substanzen ohne Depression bei 297° schmilzt, können zur Meinung führen, daß die β- und γ-Säure identisch seien, wenn freilich auch die an der γ-Säure bei 267° in allen Fällen beobachtete Veränderung bei der β-Säure von uns niemals wahrgenommen wurde. In dieser Meinung könnte man vollends bestärkt werden auf Grund der Erfahrung, daß die Esterifizierung beider Säuren mit Diazomethan zu dem gleichen (β)-Dimethylester führt. Daß diese Annahme irrig wäre, zeigen aber doch zwei maßgebende Verschiedenheiten:

1. Nimmt man die γ-Säure sofort nach dem Fällen aus ihrer wäßrigen Salzlösung in Äther auf, so erhält man nach dem Abdunsten eine krystallwasserhaltige Form, die aber im Gegensatz zu der der β-Säure das Wasser (1 Mol.) schon bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 24 Stunden vollständig verliert, während wir bei der β-Säure unter diesen Umständen noch keinen Krystallwasserverlust konstatieren konnten.

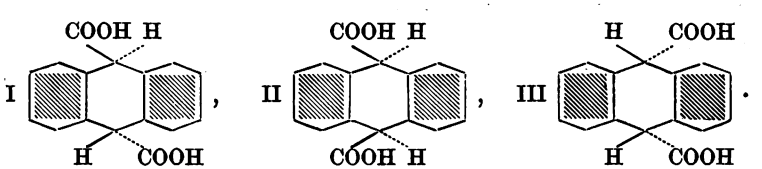
2. Viel maßgebender noch ist der Unterschied, welcher zutage trat, als wir die Umlagerungsfähigkeit der γ-Säure studierten. Es zeigte sich hier, daß im scharfen Gegensatz zur β-Säure eine neutrale wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Verbindung weder beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch bei $^1/_4$ stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad eine Umlagerung einging. Erst $2^1/_2$ stdg. Kochen der Lösung in Gegenwart von viel überschüssiger Natronlauge brachte hier die Wirkung zustande, welche beim Salz der β-Säure einfaches Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder kurzes Aufkochen hervorruft, nämlich Umlagerung in das Salz der α-Säure.

Digitized by Google

Die zwei letztgenannten Feststellungen sind so schwerwiegend, daß bei aller Ähnlichkeit der β-Säure und γ-Säure doch Identität nicht in Frage kommt. Charakteristisch sind auch die Luminescenzfarben der drei Säuren bei der Bestrahlung mit Kathodenlicht: Die α-Säure leuchtet gelb mit gelbgrünem Nachleuchten, die β-Säure gelb mit blauem Nachleuchten. Die Luminescenzerscheinungen bei der γ-Säure dagegen sind denen der β-Säure recht ähnlich.

Was den Umstand anlangt, daß die Esterifizierung der β- und γ-Säure zum gleichen chemischen Individuum (β-Ester) führt, so erklärt sich das aus den Konfigurationsbetrachtungen, die nunmehr über die drei raumisomeren Verbindungen angestellt werden sollen. Es sollen zunächst die beiden primär entstehenden Säuren, also die β- und die γ-Säure besprochen werden.

Beim Studium der aus dem Natrium- bzw. Lithiumadditionsprodukt an Stilben erhältlichen Diphenylbernsteinsäuren zeigte sich, wie in Kapitel 2 dieser Abhandlung ausgeführt ist, daß Natrium in cis-trans-Stellung, Lithium dagegen in cis-cis-Stellung addiert wird. Nehmen wir diese Beobachtung als Regel an, so ergibt sich für unsere β-Säure folgendes Konstitutionsbild I, für die γ-Säure dagegen II oder III:



Die Wahl zwischen den beiden letzten Formeln bleibt offen. Entspricht der γ-Säure die erstere, so bleibt für die α-Säure die letztere — oder umgekehrt. Unter diesen Umständen ist es ohne weiteres verständlich, daß die Umlagerung der β-Säure zur α-Säure, da sie einfach durch einen einseitigen Stellungswechsel eines Wasserstoffatoms mit einem Carboxyl hervorgerufen wird, sich leichter vollzieht, als die Umlagerung der γ- in die α-Säure, die solchen Stellungswechsel an zwei Stellen des Moleküls bedingt.

Digitized by Google

Was nun die Identität des aus der β- und aus der γ-Säure erhältlichen β-Dimethylesters anlangt, so ist dazu Folgendes zu sagen: Offenkundig ist die Esterifizierung einer der beiden Säuren mit Isomerisierung verbunden. Ob Konfigurationswechsel sich bei der β- oder bei der γ-Säure vollzieht, ist zunächst nicht zu sagen, weil der naheliegende Versuch der Entscheidung durch Verseifung des Esters weder zur β- noch zur γ-Säure, sondern gleich zu der stabilsten Form, nämlich der α-Säure führt. Man könnte versucht sein, die α-Form, welche für die freie Säure die stabilste ist, von vornherein auch für die Ester als stabilste anzunehmen. Daß dem nicht so ist, ergibt nicht nur unsere Feststellung, daß der aus der α-Säure erhältliche α-Dimethylester nicht identisch ist mit dem aus der β- und γ-Form gewonnenen β-Ester, sondern auch unsere Beobachtung, daß bei der Esterifizierung der α-Säure unter weniger gelinden Bedingungen, als sie bei Einwirkung von Diazomethan zum α-Ester führen, nämlich beim Kochen der α-Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas, neben dem α-Ester der mit Diazomethan aus der β- bzw. γ-Säure erhältliche β-Ester entsteht. Doch hängt dieser Reaktionsverlauf sehr von unkontrollierbaren Bedingungen ab. Um so überzeugender ist die Tatsache, daß der reine, mittels Diazomethan dargestellte α-Ester bei 7 stdg. Erhitzen auf 200° im Rohr praktisch quantitativ in die isomere β-Form übergeht.

Für die freie Säure ist eine cis-cis-Form die stabile Konfiguration. Mit großer Wahrscheinlichkeit gilt dasselbe auch für den stabilsten β-Ester, der somit die andere mögliche cis-cis-Konfiguration besitzt.

Schließlich sind noch einige spezielle Angaben zu machen.

Die *α-Säure* läßt sich außer aus Eisessig, in dem sie auch in der Siedehitze nur schwer löslich ist, aus Acetessigester gut umkrystallisieren. Ihr Dimethylester (α-Ester) wurde auf folgende Weise gewonnen:

0,3 g Säure wurden zu der aus 4 ccm Nitrosomethylurethan hergestellten Diazomethanlösung gefügt. Die unter Gasentwicklung entstehende Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und hinterließ beim Abdampfen den Ester als Krystall-

Digitized by Google

masse. Aus Propylalkohol lange, verzweigte Spieße vom Schmelzp. 162,5—163°.

0,0837 g Subst.: 0,2234 g CO_2, 0,0404 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$	Ber.	C 72,9	H 5,4
	Gef.	„ 72,8	„ 5,4.

Die *β-Säure* wurde in dem beschriebenen Darstellungsgang mit 1 Mol Krystallwasser erhalten:

0,1574 g Subst.: 0,3852 g CO_2, 0,0683 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4.H_2O$	Ber.	C 67,1	H 4,9
	Gef.	„ 66,7	„ 4,9.

Sie verlor das Wasser beim Erhitzen im Vakuum (16 mm) in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit).

0,1662 g Substanz verloren 0,0103 g an Gewicht.

$C_{16}H_{12}O_4.H_2O$ Ber. H_2O 6,3 Gef. H_2O 6,2.

Nach dem Trocknen erwies sich die Substanz in Benzol und Benzin schwer, in den Alkoholen leicht löslich. Zur Analyse wurde sie nach dem Umkrystallisieren aus Essigester in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet.

4,777 mg Subst.: 12,515 mg CO_2, 2,10 mg H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4$	Ber.	C 71,6	H 4,5
	Gef.	„ 71,5	„ 4,9.

Ihr Dimethylester (*β*-Ester), in der oben angegebenen Weise erhalten, bildet, aus Propylalkohol umkrystallisiert, lange Nadeln vom Schmelzp. 163,5—165°. Die Mischprobe mit dem Ester der α-Säure schmilzt von 136—142°. Besonders charakteristisch unterschieden sind die beiden Ester durch ihr Verhalten gegen Kathodenstrahlen. Während der α-Ester schneeweiß leuchtet und ein prachtvoll blaues Nachleuchten zeigt, ist die Fluorescenzfarbe des *β*-Esters leuchtend ziegelrot, seine Phosphorescenzfarbe blau.

Unter den gleichen Bedingungen, wie die *β*-Säure dargestellt, verliert die *γ*-Säure ihr Krystallwasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur (innerhalb 24 Stunden).

1,2444 g Substanz verloren 0,0858 g an Gewicht.

$C_{16}H_{12}O_4.H_2O$ Ber. H_2O 6,3 Gef. H_2O 6,9.

Die *γ*-Säure bildet, aus Propylalkohol oder Essigester umkrystallisiert, glasklare Würfel mit oft abgestumpften

Digitized by Google

Ecken. Zur Analyse wurde 2 Stunden in der Trockenpistole (Nitrobenzol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,1159 g, 0,2060 g Subst.: 0,3038 , 0,5378 g CO_2 und 0,0477 g, 0,0827 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4$	Ber.	C 71,6		H 4,5	
	Gef.	„ 71,5,	71,2	„ 4,6,	4,5.

1 g Säure wurde mit Diazomethan (aus 10 ccm Nitrosomethylurethan) in der üblichen Weise verestert. Bei diesem Versuch krystallisierte ein Teil des Esters spontan aus; der Rest hinterblieb fest beim Abdampfen des Äthers. Der Ester wurde aus Propylalkohol umkristallisiert und erwies sich identisch mit dem oben beschriebenen Ester der β-Säure.

Beziehungen zwischen dem α- und dem β-Ester.

1. Bei der Veresterung mit Methylalkohol und gasförmiger Salzsäure entsteht — allerdings, wie schon erwähnt, ist der Eintritt der Umlagerung von unkontrollierbaren Bedingungen abhängig — ein Gemisch der beiden Ester. Ein solcher, positiv verlaufener Versuch sei hier beschrieben: Suspendierte man 10 g α-Säure vom Schmelzp. 286° in 150 ccm Methylalkohol und leitete unter Erwärmen am Wasserbad 3 Stunden lang trockenen Chlorwasserstoff ein, so erfolgte Lösung. Beim Abkühlen schied sich ein gut krystallisierter Niederschlag ab (schöne flache Prismen), der aus Methylalkohol umkrystallisiert Analysenwerte gab, die scharf auf einen Dimethylester stimmten.

0,1368 g Subst.: 0,3654 g CO_2, 0,0661 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$	Ber.	C 72,9		H 5,40	
	Gef.	„ 72,9		„ 5,41.	

Die Krystalle schmolzen jedoch auch nach mehrfachem Umkrystallisieren äußerst unscharf (von 144—164°). Daß hier ein Gemisch der stereoisomeren Ester vorlag, konnte auch direkt gezeigt werden.

Wir ließen die in der Siedehitze hergestellte methylalkoholische Lösung der Substanz vom Schmelzp. 144—164° in einem Dewargefäß langsam erkalten und erhielten so große Krystallindividuen, die aber deutlich uneinheitlich waren. Neben großen, farblosen Tafeln, die durch Mischprobe als α-Ester identifiziert wurden, fanden sich kleinere, weiße Aggregate, die aus dem Gemisch herausgelesen werden konnten und bei 162° (nach kurzer vorheriger Sinterung) schmolzen. Da ihr Gemisch

Digitized by Google

mit reinem β-Ester bei derselben Temperatur schmolz, lag hier der durch Umlagerung entstandene β-Ester vor.

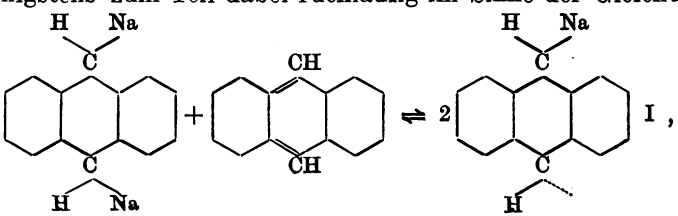
2. Eine Probe reinsten α-Esters wurde 7 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Substanz aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt bestand fast ausschließlich aus farblosen, silbrig schimmernden Plättchen, die durch Auslesen von einer außerordentlich geringen Menge gelblicher kleiner Prismen (Schmelzpunkt unscharf 140—155°) befreit und durch Mischprobe als reiner β-Ester identifiziert wurden.

b) Die zwei stereoisomeren 9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäuren. (Bearbeitet von *Ottilie Blum.*)

Die eine von uns beobachtete 9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäure ist aus dem Natriumadditionsprodukt von Anthracen erhalten worden und bereits in der ersten Abhandlung beschrieben. Sie zeigt den Schmelzp. 207° und krystallisiert in lanzettförmigen, glänzenden Nadeln. (Über ihre Darstellung sollen weiter unten einige Bemerkungen gemacht werden.) Eine zweite 9,10-Dihydro-anthracen-9-carbonsäure derselben Struktur erhält man durch katalytische Reduktion von Anthroesäure. Sie krystallisiert in zu Rispen vereinigten wolligen Nädelchen vom Schmelzp. 197°. Ein Gemisch beider Säuren zeigt erhebliche Schmelzpunktdepression. Wie im Falle der β- und γ-Dihydroanthracen-dicarbonsäuren tritt auch hier bei der Veresterung der einen Säure mittels Diazomethan Umlagerung ein, denn man erhält aus beiden Verbindungen denselben Methylester, der übrigens auch durch katalytische Hydrierung des Anthroesäuremethylesters gewonnen werden kann. Wie in dem im Kapitel 1 dieser Abhandlung besprochenen Fall führt also auch hier der Weg über die alkaliorganische Verbindung zu einem Körper, der räumlich isomer ist demjenigen, der durch eine der üblichen Reduktionsmethoden erhalten wird. Auch hier liefert die Farbe der Kathodenluminescenz ein Mittel der Unterscheidung beider Säuren: Die durch Hydrierung der Anthroesäure gewonnene Säure fluoresciert und phosphoresciert intensiv grün, ihr Isomeres zeigt ein grünstichig gelbes Licht und bläuliches Nachleuchten.

Digitized by Google

Zur Zeit, als wir die erste 9,10-Di-hydro-anthracen-9-carbonsäure beschrieben, waren wir der Meinung, ihre Bildung aus dem Additionsprodukt von Natrium an Anthracen sei auf unvollständige Einwirkung von Kohlendioxyd auf diese metallorganische Verbindung zurückzuführen. Inzwischen haben wir aber festgestellt, daß nicht die Menge des Kohlendioxyds für den Reaktionsverlauf ausschlaggebend war, sondern daß man die Monocarbonsäure nur dann erhält, wenn die Einwirkung von Natrium auf das Anthracen unvollkommen war oder wenn man Kohlendioxyd einwirken läßt auf ein aus Anthracen-di-natrium und freiem Anthracen hergestelltes Gemisch. Die Erklärung ergibt sich folgendermaßen: Wir haben schon in der ersten Abhandlung darauf hingewiesen, daß aus Anthracen und Natrium zunächst ein blaues Additionsprodukt von der vermutlichen Formel I entsteht, das aber sehr rasch mit Natrium weiter reagiert unter erneuter Addition eines Metallatoms. Wir zweifeln nicht daran, daß wir in dem Fall, wo uns die Dihydroanthracen-monocarbonsäure vom Schmelzp. 207° zum erstenmal in die Hände kam, von einem natriumorganischen Produkt ausgingen, welches großenteils aus der Monoverbindung bestand; denn eine mehrfache Wiederholung des Versuches durch kurze Kohlendioxydeinwirkung aus dem Anthracen-di-natrium die Monocarbonsäure zu erhalten, schlug fehl. Bei der raschen Einwirkung von Natriumpulver auf Anthracen ist es nun aber schwer, die Reaktion in dem Stadium abzubremsen, in welchem eine einigermaßen beträchtliche Menge des Mono-natrium-produkts gebildet ist. Man kann indessen diese Schwierigkeit vermeiden, indem man zu einer verdünnten, vom metallischen Natrium abgetrennten Lösung von Anthracen-di-natrium nachträglich eine genügende Menge freien Anthracens hinzusetzt. Offenbar wird die Reaktion wenigstens zum Teil dabei rückläufig im Sinne der Gleichung

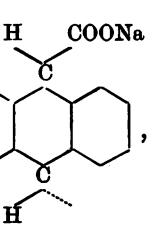


I ,

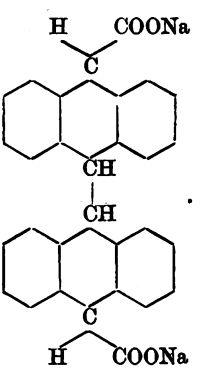
Digitized by Google

und wenn man nunmehr Kohlendioxyd zuführt, dann bildet sich in der Tat regelmäßig die von uns beschriebene Monocarbonsäure. Das Natrium-mono-Additionsprodukt ist seiner Zusammensetzung nach ein freies Radikal. Man sollte dementsprechend als Einwirkungsprodukt von Kohlendioxyd eine Verbindung von der Formel II, also auch ein freies Radikal erwarten. Durch welche Zwangsreaktion diese Moleküle sich zu ihrer Absättigung Wasserstoffatome beschaffen, vermögen wir nicht anzugeben; solche undurchsichtigen Reaktionen, bei welchen sich freie Radikale durch Wasserstoff stabilisieren, sind aber auch sonst beobachtet worden, z. B. von Wieland[1]), der bei der Zwangszersetzung von Triphenylmethyl-azo-benzol neben Triphenylmethyl und Stickstoff statt freien Phenyls (bzw. Biphenyls) Benzol erhielt.

Unsere zunächst noch hypothetische Annahme der Existenz des freien Mono-natrium-anthracens fand ihre experimentelle Stütze in folgender Beobachtung: Arbeitet man nicht, wie oben angegeben ist, in verdünnter, sondern in wesentlich konzentrierterer Lösung, so erhält man als charakteristisches Produkt der Kohlendioxydeinwirkung das Salz einer 9,10,9′, 10′-Tetra-hydro-9,9′-bianthryl-10,10′-dicarbonsäure (III).

II 

,

III 

.

Das ist nur so zu verstehen, daß gemäß unserer Annahme das Anthracen-mono-additionsprodukt Radikalnatur besitzt und entsprechend der überwiegenden Zahl der bis jetzt be-

[1]) Wieland, Popper u. Seefried, B. 55, 1816 (1922).

Digitized by Google

kannten freien Radikale in Lösung sich in einem Gleichgewichtszustand befindet:

$$R + R \rightleftharpoons R - R .$$

Demnach erscheint die Natriumverbindung, aus der III entsteht, als das Dimere von I.

Versuche.

9,10-Dihydroanthracen-9-carbonsäure vom Schmelzp. 207° (α-Säure).

Die aus 1 g Anthracen in 250 ccm Äther mit Natrium erhaltene alkaliorganische Lösung wurde filtriert und mit 1 g in Benzol suspendiertem Anthracen umgesetzt. Die Lösung wurde momentan tief grün, wurde jedoch zur Vervollständigung der Reaktion noch einen Tag lang geschüttelt, sodann mit Kohlendioxyd behandelt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Bei allen Versuchen wurde noch etwas unverändertes Anthracen wiedergefunden.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes wurde am Wasserbad von gelöstem Äther befreit und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die durch Krystallisation aus wäßrigem Methylalkohol (2 : 3) gereinigte Säure bildete lanzettförmige Nadeln vom Schmelzp. 207° und wurde zur Analyse in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

4,741 mg Subst.: 13,915 mg CO_2, 2,42 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}O_2$	Ber.	C 80,3	H 5,3
	Gef.	„ 80,0	„ 5,7.

Methylester. Die Säure wurde in der üblichen Weise mit Diazomethan verestert. Der ölige Ätherrückstand erstarrte bei kurzem Stehen krystallin und wurde aus Alkohol in zu Rosetten angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 94—96° erhalten, die zur Analyse in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden.

4,707 mg Subst.: 13,875 mg CO_2, 2,58 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber.	C 80,7	H 5,9
	Gef.	„ 80,4	„ 6,1.

0,0203 g Substanz verursachten in 0,2000 g Campher eine Depression von 16,9°.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber.	238	Gef. 240.

Digitized by Google

Die beschriebene Monocarbonsäure läßt sich übrigens überraschend leicht verestern, wie folgende Beobachtung zeigt:

Als das rohe Produkt einen Tag in methylalkoholischer Lösung stehen gelassen und dann die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt wurde, fiel ein schnell erstarrendes Öl aus. Aus verdünnter Essigsäure erhielten wir Krystalle vom Schmelzp. 91°, die durch Mischprobe mit dem oben beschriebenen Ester identifiziert wurden.

9,9',10,10'-Tetra-hydro-9,9'-bianthryl-10,10'-di-carbonsäure (Formel III auf Seite 143).

Völlig anders verlief die zur Säure vom Schmelzpunkt 207° führende Reaktion, wenn erheblich höhere Konzentrationen angewandt wurden, nämlich 10 g Anthracen in 750 ccm Äther und 10 g in Benzol suspendiertes Anthracen. Wie aus folgendem Versuch hervorgeht, entstehen in diesem Falle nebeneinander die *β-Dihydroanthracen-dicarbonsäure* und das in der Überschrift genannte Derivat des Bianthryls.

0,95 g der in der üblichen Weise erhaltenen rohen Säure wurden mit überschüssigem Diazomethan verestert. Das beim Abdampfen des Äthers verbleibende Substanzgemisch wurde dreimal mit Propylalkohol ausgekocht und der dabei ungelöst bleibende Rückstand aus einem Gemisch etwa gleicher Teile Amyl- und Propylalkohol umkrystallisiert. So wurde eine bei 267° scharf schmelzende Substanz erhalten, die in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurde und das Molekulargewicht des Dimethylesters einer Tetrahydro-bianthryl-dicarbonsäure besaß.

0,0200 g Substanz verursachten in 0,2001 g Campher eine Depression von 8,5°.

$C_{32}H_{26}O_4$ Ber. 474 Gef. 470.

Die obenerwähnten propylalkoholischen Auszüge schieden beim Erkalten ein Substanzgemisch ab, aus dem der durch seine Krystallisationsfreudigkeit ausgezeichnete Ester der β-Dihydroanthracen-dicarbonsäure sich auslesen ließ.

Die dem Ester vom Schmelzp. 267° entsprechende freie Säure konnten wir in mikroskopisch kleinen Prismen von quadratischem Grundriß erhalten, als wir die in den üblichen Solvenzien völlig unlösliche rohe Säure aus einem Gemisch von Dioxan und Wasser umkrystallisierten. Sie schmolz noch nicht bei 370°.

Digitized by Google

0,0367 g Subst.: 0,1080 g CO_2, 0,0171 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O_4$	Ber.	C 80,7	H 4,9
	Gef.	„ 80,4	„ 5,2.

9,10-Dihydroanthracen-9-carbonsäure vom Schmelzp. 197° (β-Säure).

Hydrierung der Anthroesäure: Die Anthroesäure wurde nach der Vorschrift von Liebermann und Zsuffa[1]) gewonnen und aus Benzol in tief gelben, seidig glänzenden Nadeln erhalten, die bei 217° unter stürmischer Gasentwicklung schmolzen. Sie wurde durch den mit Diazomethan leicht erhältlichen Ester charakterisiert, der aus Methylalkohol in gelben Rhomboedern vom Schmelzp. 111—112° krystallisierte.

0,1660 g Subst.: 0,4948 g CO_2, 0,0757 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$	Ber.	C 81,4	H 5,1
	Gef.	„ 81,3	„ 5,1.

360 mg gut von Benzol befreite Anthroesäure wurden mit 0,5 g Palladium-Bariumsulfat und 10 ccm Propylalkohol 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Auf vorsichtigen Wasserzusatz zu der noch heiß filtrierten Lösung schied sich zuerst ein beim Reiben schnell erstarrendes Öl ab; beim Stehen erfüllte sich die Flüssigkeit mit wollig verfilzten, gelblichen Nadeln, die sich mit der aus dem Öl erhaltenen Krystallfraktion als identisch erwiesen. Zur Reinigung wurde die Substanz in Benzin suspendiert, Benzol in der Siedehitze tropfenweise bis zur klaren Lösung zugefügt und die Flüssigkeit filtriert. Zu Rispen vereinigte wollige farblose Nadeln, die bei 182° sinterten und bei 192° ohne Zersetzung schmolzen. Die Substanz wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet.

4,943 mg Subst.: 14,410 mg CO_2, 2,63 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}O_2$	Ber.	C 80,3	H 5,3
	Gef.	„ 79,5	„ 6,0.

Noch schöner und reiner erhielten wir die Säure aus 50-proc. Essigsäure. Sinterung bei 182°. Schmelzp. 197°.

4,345 mg Subst.: 12,735 mg CO_2, 2,14 mg H_2O.

$C_{15}H_{12}O_2$	Ber.	C 80,3	H 5,3
	Gef.	„ 80,0	„ 5,5.

[1]) B. 44, 205 (1911). Vgl. Weigert u. Kummerer, B. 47, 900 (1914).

Digitized by Google

Das Gemisch der α-Säure mit der β-Säure sinterte von 160—170° und schmolz bei 175°, das mit Anthroesäure sinterte bei 185° und zersetzte sich stürmisch bei 192°.

Hydrierung des Anthroesäuremethylesters: 350 mg Anthroesäuremethylester wurden mit 1 g Katalysator und 15 ccm Propylalkohol 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Die filtrierte Lösung wurde mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert, das aus dem Äther hinterbleibende Öl krystallisierte beim Verreiben mit Petroläther. Aus Petroläther oder Methylalkohol erhielten wir ein Gemisch von gelben, rhombischen Kristallen und farblosen, glasklaren Würfeln, die durch Auslesen voneinander getrennt wurden. Die gelben Krystalle erwiesen sich als Ausgangsmaterial. Der Schmelzpunkt der farblosen Substanz lag bei 91—94°; ihr Gemisch mit dem Ester der α-Dihydroanthracen-monocarbonsäure schmolz bei 92—96°. Die beiden Präparate waren also identisch.

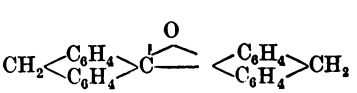
c) Die drei stereoisomeren 9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäuren und einige andere Derivate des Diphenylanthracens.

Dieselben Methoden, welche uns zu den drei verschiedenen 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäuren geführt hatten, lassen bei Anwendung von dem bekannten 9,10-Diphenylanthracen als Ausgangsmaterial drei verschiedene 9,10-Diphenyl-9,10-di-hydro-anthracen-9,10-di-carbonsäuren gewinnen. In Analogie zu unserer Unterscheidung zwischen α-, β- und γ-Dihydroanthracen-dicarbonsäure nennen wir die aus *Diphenylanthracen-di-natrium* zunächst erhältliche Säure die β-Säure, die isomere Verbindung, die aus ihr beim Erhitzen der Salzlösung durch Umlagerung entsteht, die α-Säure und schließlich die aus der lithiumorganischen Verbindung durch Kohlendioxydbehandlung sich ergebende Verbindung die γ-Säure. Auch hier läßt sich aus den Schmelzpunkten kein scharfes Kriterium für die Sonderexistenz von drei chemischen Individuen derselben Formel gewinnen; zwar weicht der bei 277° liegende Schmelzpunkt der β-Säure eindeutig von der Schmelztemperatur der α-Säure (299°) ab, der Schmelzpunkt der γ-Säure (282°) dagegen liegt zu nahe am Schmelzpunkt

Digitized by Google

der β-Säure, als daß hierauf eine Differenzierung gegründet werden darf, zumal da man durch Esterifizieren der drei Körper (Diazomethan) zum gleichen Dimethylester gelangt. Mit aller Schärfe ließ sich indessen auch hier wieder das Vorliegen durchaus definierter und voneinander unterschiedener Raumisomerer erweisen bei den Versuchen der Umlagerung. Es scheint uns besonders wichtig, daß solche Umlagerungsversuche hier wie im Falle der Dihydroanthracen-dicarbonsäuren natürlich einen immerhin denkbaren Irrtum der Verwechslung von Polymorphie und Isomerie ausschließen. Unsere β-Säure wird erhalten, wenn man das frisch dargestellte diphenyl-dihydro-anthracen-dicarbonsaure Natrium in Wasser auflöst und in der Kälte sogleich mit Säure fällt. Erhitzt man dagegen die Lösung vorher eine Viertelstunde am Wasserbad und säuert dann an, so kommt man zur α-Säure. Die in ihren physikalischen Eigenschaften von der β-Säure wenig, von der α-Säure aber wohl unterschiedene γ-Säure, welche aus der Lithiumverbindung gewonnen wird, läßt sich durch Erwärmen ihrer alkalischen Lösung nach unseren Erfahrungen überhaupt nicht umlagern. Wir können diese Feststellung über die Unterscheidung der 3 Individuen noch ergänzen durch Erwähnung folgenden physikalischen Unterschiedes. In ihren Eisessiglösungen fluoresciert die β-Säure nicht, die α-Säure schwach (blauviolett), die γ-Säure sehr intensiv (ebenfalls blauviolett). Man neigte bisher zur Meinung, daß 9,10-Substitutionsprodukte des Diphenyl-dihydroanthracens allgemein keine Fluorescenz besitzen. Diese Annahme war unrichtig, wie sich in den oben angeführten Fällen, außerdem bei dem einen 9,10-Di-phenyl-9,10-di-hydro-anthracen (s. u.) und dem 9-Methoxy-10-oxy-9,10-diphenyl-9,10-di-hydro-anthracen (s. S. 151) zeigte. Tatsache scheint nur zu sein, daß von den jeweils möglichen cis-trans-Isomeren eines keine Fluorescenz besitzt.[1]) Im Kathodenlicht zeigten unsere 3 Dihydro-

[1]) Es sind auch bereits einige fluorescierende Dihydroanthracenderivate beschrieben worden. So fluoresciert nach Barnett und Matthews, Soc. **123**, 380 (1923) und das tetrabenzylierte Derivat.

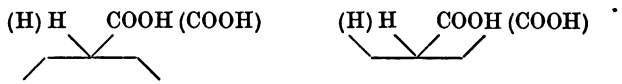


Vgl. dazu Matthews, Soc. **129**, 236 (1926).

Digitized by Google

diphenylanthracendicarbonsäuren keinen Unterschied: gelbes Aufleuchten und blaues Nachleuchten.

Der an sich geringfügig erscheinende Umstand, daß die γ-9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-anthracen-9,10-dicarbonsäure nicht umlagerungsfähig ist im Gegensatz zur γ-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure, scheint uns nicht uninteressant mit Bezug auf den Mechanismus der Umlagerung unserer Anthracenderivate. Es läßt sich nämlich bei den 9,10-Dihydro-anthracen-9,10-dicarbonsäuren der Übergang der γ-Form in die α-Form ebensogut durch Umklappen der äußeren Ringe erklären wie durch Platzwechsel der Liganden bei C^9 und C^{10}, wie das vielleicht folgende Skizze der Projektion der senkrecht zur Papierebene gestellt gedachten Moleküle veranschaulicht:



Ein plausibler Grund, daß ein solches Umklappen an den entsprechenden Diphenylverbindungen aber nicht eintreten soll, wenn es im obigen Falle statt hat, wäre nicht zu ersehen. Wir sehen also in einer solchen Betrachtungsweise keinen Vorzug vor der normalen Annahme des Platzwechsels bei räumlichen Umlagerungen, und zwar um so weniger, als man zur Annahme von Platzwechsel beim Übergang der β- in die α-Säure gezwungen ist.

Daß solche Platzwechsel sich leichter oder schwerer vollziehen können, ist auf Grund der verschieden großen Neigung optisch-aktiver Verbindungen zur Racemisation längst bekannt, und es kann demnach nicht auffallen, daß die zweifach phenylierte γ-Dihydro-diphenyl-anthracen-dicarbonsäure in der Umlagerungsfähigkeit sich von der nicht phenylierten wesentlich unterscheidet. Aus dem gleichen Grunde kann es nicht überraschen, wenn wir statt der von uns erwarteten drei isomeren *9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-anthracene* nur deren zwei fassen konnten. Zwar führte die Reduktion von Diphenylanthracen mittels Natrium und Amylalkohol zu einem Dihydroprodukt, das sich im Schmelzpunkt, in Krystallform und im Fluorescenzvermögen wesentlich unterschied von dem 9,10-Dihydro-9,10-diphenylanthracen, welches uns die Hydro-

Digitized by Google

lyse von Diphenylanthracen-di-natrium lieferte. Entgegen unserer Hoffnung erwies sich aber mit der letzteren Form als identisch das Produkt der Hydrolyse der entsprechenden lithiumorganischen Substanz, was auf Grund der oben geschilderten Erfahrungen in bezug auf das Verhalten der genannten metallorganischen Verbindungen gegen Kohlendioxyd durch stattgehabte spontane Umlagerung zu erklären ist.

Im Falle des *Dihydro-9-methyl-anthracens* vollends ist die eine räumliche Konfiguration so sehr begünstigt, daß wir auf jedem Weg vom 9-Methyl-anthracen aus immer nur zu einer und derselben Dihydroverbindung kamen.

Versuche.

Darstellung des Diphenylanthracens vom Schmelzp. 247°.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials gingen wir vom Phenyl-methoxy-anthron aus, für das wir in Anlehnung an Haller und Guyot[1]) folgende Gewinnungsmethode ausgearbeitet haben[2]):

1. *Phtalylchlorid* wird aus 130 g Phtalsäureanhydrid und 200 g Phosphorpentachlorid nach Ott[3]) dargestellt. Man erhält 155 g Chlorid (= 87 Proc. d. Th.) vom $Kp._{16}$ 162—164°. Das stets in geringer Menge mit übergehende Phtalsäureanhydrid wird zweckmäßig durch 12stündiges Stehen bei 0° ausgefroren.

2. *Diphenylphtalid* wird nach den Angaben von Baeyer[4]) dargestellt (80 g Chlorid in 320 g Benzol; siebenmal 10 g Aluminiumchlorid in Abständen von 20 Minuten; man hält noch eine Stunde auf 50°). Man zersetzt mit einem Gemisch von Eis und rauchender Salzsäure, dampft nach dem Stehen über Nacht das Benzol ab, bringt das hinterbleibende braune Öl in eine Reibschale, wo es nach dem Erstarren mit viel Methylalkohol verrieben wird, und saugt ab. Dann wäscht man mit Methylalkohol bis zur Farblosigkeit und erhält nach dem Trocknen auf Ton ein zur Weiterverarbeitung reines Material, bei einiger Übung n einer Ausbeute von etwa 75 g (= 66 Proc. d. Th.).

3. *Phenyl-methoxy-anthron*: 60 g Diphenylphtalid werden mit 50 g Phosphorpentachlorid im Ölbad am absteigenden Luftkühler auf 140°

---

[1]) Bl. [3] **17**, 877 (1897).

[2]) Die Vorschrift ist so ausführlich gegeben, weil die dargestellten Körper zu einer Reihe weiter unten beschriebenen Synthesen als Ausgangsmaterial dienten.

[3]) A. **392**, 273 (1912). [4]) A. **202**, 50 (1880).

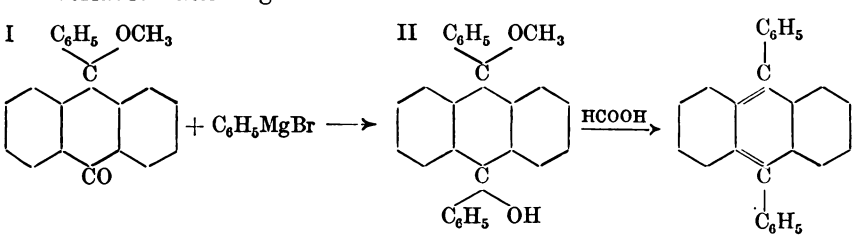
Digitized by Google

erhitzt. Die angegebene Temperatur muß genauestens innegehalten werden, da bei höherem Erhitzen Verschmierung eintritt. Bei 140° schmilzt die Masse zusammen, es setzt lebhafte Salzsäureentwicklung ein, und bald beginnt auch das Phosphoroxychlorid abzudestillieren. Nach 15 Minuten ist die sichtbare Reaktion beendet. Man erhält noch eine Stunde auf 140° und gießt dann die heiße Masse unter Schütteln in 225 ccm Methylalkohol, in dem sie sich bis auf eine mäßig große Ölschicht löst. Dabei siedet der Methylalkohol natürlich heftig auf. Man setzt schnell einen Rückflußkühler auf, denn plötzlich, besonders beim Umschütteln, erstarrt die Ölschicht unter sehr heftigem Sieden des Lösungsmittels zu Krystallbrocken, und ein Krystallpulver scheidet sich aus der Lösung ab. Man kocht 2 Stunden, gießt die überstehende Flüssigkeit noch heiß ab und verreibt den Rückstand mit Aceton. Das hellgelbliche Krystallmehl (I) ist zur Weiterverarbeitung rein genug. Zur Analyse wurde es aus Aceton oder viel Benzin umkrystallisiert. Es bildet dann Quadern und Würfel und schmilzt bei 169—170°.[1]) Die Ausbeute beträgt stets etwa 50 Proc. des angewandten Phtalids, also im obigen Fall 30 g.

0,1975 g Subst.: 0,6078 g CO_2, 0,0962 H_2O.

$C_{21}H_{16}O_2$	Ber.	C 84,0	H 5,3
	Gef.	„ 83,9	„ 5,4.

Der weitere Verlauf der Diphenylanthracengewinnung verläuft nach folgendem Schema:



4. *9,10-Diphenyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-dihydro-anthracen*[2]) (*II*): Zu der aus 5,4 g Magnesium und 23 ccm Brombenzol bereiteten Grignardlösung werden 33 g fein gepulvertes Phenylmethoxyanthron zugegeben. Aus der unter lebhafter Reaktion entstehenden gelbgrünen Lösung scheidet sich bald ein feinpulveriger Niederschlag ab. Nach dreistündigem Kochen wird das Reaktionsgemisch über Nacht stehen ge-

[1]) Der Körper ist vor Haller und Guyot bereits kurz von Liebermann und Lindenbaum, B. 38, 1803 (1905) beschrieben worden. Er ist charakterisiert durch die blutrote Schwefelsäurereaktion.

[2]) Von Haller und Guyot, Bl. [3] 17, 877 (1897) ist der Körper nach derselben Methode erhalten worden. Dort ist irrtümlich der Schmelzp. 274° angegeben.

Digitized by Google

lassen und dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Bei einigem Stehen scheiden sich etwa 18 g des gesuchten Körpers ab, die abgesaugt und mit Methylalkohol farblos gewaschen werden. Aus Essigester prachtvolle, etwas abgeschrägte Parallelepipeda vom Schmelzpunkt 244°. Weitere 6 g erhält man beim Verreiben des aus der ätherischen Schicht hinterbleibenden Öles mit Aceton. Der Körper ist charakterisiert durch seine indigblaue Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Seine Lösungen in Essigester und Chloroform fluorescieren schwach, die in Benzol und besonders in Äther recht erheblich. Zur Analyse wurde die Substanz 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet.

0,1380 g Subst.: 0,4331 g CO_2, 0,0777 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O_2$	Ber.	C 85,7	H 5,8
	Gef.	„ 85,6	„ 6,3.

5. *Diphenylanthracen*: 10 g des vorstehend beschriebenen Körpers werden mit 200 ccm wasserfreier Ameisensäure[1]) 3 Stunden gekocht. Die Lösung wird zuerst rot, dann schwarzbraun, schließlich hellbraun bis lachsfarben. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit Methylalkohol und trocknet auf Ton. Man krystallisiert aus Essigester um und erhält aus der herrlich violett fluorescierenden Lösung prachtvoll ausgebildete ambragelbe Oktaeder vom Schmelzp. 247°. Ausbeute 8 g.

Was den *Mechanismus der Darstellung* anlangt, so ist folgendes zu sagen: Bekanntermaßen bewirkt Erhitzen eines Triarylcarbinols mit Ameisensäure Ersatz des Hydroxyls durch Wasserstoff. Zunächst haben wir uns überzeugt, daß auch Alkyläther von Triarylcarbinolen analog reduziert werden.[2])

1 g Triphenylcarbinol-äthyläther, mit 30 ccm Ameisensäure 3 Stunden gekocht, lieferte zuerst eine rotgelbe, dann eine farblose Lösung, die sich beim Erkalten in einen Brei farbloser Nadeln verwandelte. Letztere schmolzen nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol für sich und mit reinem Triphenylmethan gemischt bei 93°.

Da nun kein Di-hydro-di-phenyl-anthracen, sondern direkt Diphenylanthracen bei unserem Versuch erhalten wird, muß angenommen werden, daß entweder nur das Hydroxyl oder das Methoxyl reduziert und unter der Einwirkung der Säure Methylalkohol bzw. Wasser abgespalten worden ist. Damit

---

[1]) Reduktion des entsprechenden Diols mit Ameisensäure und Natriumformiat zum Diphenylanthracen, vgl. Kovache, A. ch. [9] 10, 228 (1918).

[2]) Vgl. dazu Kauffmann u. Pannwitz, B. 45, 766 (1912), sowie Guyot u. Kovache, C. r. 154, 121 (1912).

Digitized by Google

stehen im Einklang einige von anderen Seiten gemachte Beobachtungen.[1])

Reduktion des 9,10-Diphenyl-anthracens.

Einwirkung von Palladium und Wasserstoff (in siedendem Propylalkohol) sowie von Phosphor und Jodwasserstoff (2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 4 g Phosphor, 10 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) und 50 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht) ließen den Kohlenwasserstoff un verändert.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol: Bei der Reduktion des Diphenylanthracens mit Natriumamalgam in alkoholischer Suspension erhielten Haller und Guyot[2]) einen Kohlenwasserstoff, der aus Toluol mit Alkohol in feinen weißen, frisch nicht fluorescierenden Nadeln gefällt wurde und unscharf schmolz. Die Verfasser geben den Schmelzpunkt 218° an und führen die Unschärfe des Schmelzpunktes auf Rückoxydation zurück, durch die auch die wiederauftretende Fluorescenz bedingt sein soll. Wir erhielten dasselbe Dihydroprodukt mit Natrium und Amylalkohol.[3])

1,6 g Diphenylanthracen wurden in 40 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und 1,1 g Natrium in 3 Portionen durch den Kühler eingetragen. Die Fluorescenz verschwand allmählich. Nachdem das Metall verbraucht war, wurde die hellgelbe Lösung in Wasser gegossen, das mit 3 ccm Eisessig angesäuert worden war. Der ausfallende dicke Brei wurde über Nacht stehengelassen, abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und auf Schamotte getrocknet. Ausbeute quantitativ. Aus Amylalkohol federförmige Nädelchen, ebenso aus der Toluollösung nach dem Versetzen mit dem doppelten Volumen Alkohol und kurzen Stehen. Die Lösungen fluorescieren nicht, ebensowenig die in Essigsäure- und Benzoesäureäthylester. Der erhaltene Körper sinterte bereits bei 180° zusammen, schmolz aber klar erst bei 208°. Man hat deutlich den Eindruck, daß

---

[1]) Vgl. z. B. Guyot u. Staehling, Bl. [3] **33**, 1104 (1905). Nur Carbinole mit p-Dimethylamino-phenyl in 9,10-Stellung sind säurebeständig und auch sonst in ihrem Verhalten andersartig. Ebenda, S. 1153.

[2]) Bl. [3] **31**, 802 (1904). Von Linebarger, Am. **13**, 556 (1891) ist bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid neben Triphenylmethan ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$ erhalten worden, der aus heißem Benzol in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 164,2° krystallisierte und bei 437° siedete. Er wird als Dihydro-diphenyl-anthracen angesehen, allerdings ohne die geringste Begründung. Vgl. dazu noch Ray, Soc. **117**, 1335 (1920).

[3]) Dieselbe Darstellung ist neuerdings von Barnett, Cook und Nixon, Soc. **131**, 512 (1927) beschrieben worden. Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin. Ohne Schmelzpunktsangabe.

Digitized by Google

ein doppelter Schmelzpunkt vorliegt. Die Substanz wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet.

0,2212 g Subst.: 0,7608 g CO_2, 0,1265 g H_2O.

$C_{26}H_{20}$	Ber.	C 94,0	H 6,0
	Gef.	C 93,8	„ 6,4.

0,1426 g Substanz verursachten in 7,73 g Benzol eine Depression von 0,293°. $C_{26}H_{20}$ Ber. 332 Gef. 321.

Wiederauftreten von Fluorescenz an älteren Präparaten haben wir nie beobachten können.

Einwirkung von Natrium auf Diphenylanthracen.

Bei der Einwirkung von Natrium wurde die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs zuerst tiefblau, dann violett.

Umsetzung mit Alkohol: Bei der Hydrolyse wurde die violette Lösung farblos und hinterließ bei der üblichen Aufarbeitung einen gelblichen Rückstand, der aus Amylalkohol umkrystallisiert wurde. Der so erhaltene Dihydrokörper existiert in zwei krystallographisch verschiedenen Modifikationen, langen Nadeln und gedrungenen prismatischen Tafeln. Beim langsamen Erkalten einer keimfreien Lösung erhält man $^1/_2$ cm lange, seidenglänzende Nadeln, die, abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen, scharf bei 199° zu einer schwach fluorescierenden Flüssigkeit schmelzen. Filtriert man dagegen die siedende Lösung in ein mit Eis-Kochsalz gekühltes Quarzreagenzglas, so erhält man fast völlig einheitlich die glitzernden Täfelchen, die bei 190° klar schmelzen, aber schon bei 186° trübe werden. Die amylalkoholische Lösung der Substanz fluoresciert intensiv, ebenso die tafelige Modifikation in festem Zustand. Filtriert man die siedende Lösung in ein Reagenzglas von Zimmertemperatur, so erhält man ein Gemisch der beiden Krystallarten, das gegen 175° schmilzt. Zur Analyse wurden die Nadeln 3 Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrocknet.

0,1049 g Subst.: 0,3593 g CO_2, 0,0574 g H_2O.

C_2H_{20}	Ber.	C 94,0	H 6,0
	Gef.	„ 93,4	„ 6,1.

0,1073 g Substanz verursachten in 15,42 g Benzol eine Depression von 0,115°.

$C_{26}H_{20}$ Ber. 332 Gef. 309.

Digitized by Google

Daß wirklich nur Polymorphie vorliegt, zeigten wir dadurch, daß wir die beiden isolierten Modifikationen beliebig ineinander überführen konnten. Unter der Flüssigkeit gehen bei mehrtägigem Stehen die langen Nadeln langsam, aber sicher in die prismatischen Täfelchen über, wobei sie sich zunächst infizieren und dann allmählich zerfallen.

Daß es sich bei den durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol und andererseits durch Natriumaddition und darauffolgende Hydrolyse entstehenden beiden Dihydro-diphenyl-anthracenen um zwei Stereoisomere[1]), nicht aber um dimorphe Formen der gleichen Verbindung handelt, ging daraus hervor, daß durch wechselseitiges Impfen der amylalkoholischen Lösungen keinerlei gegenseitige Umwandlung der Individuen zu erreichen war. Der verschiedene Krystallhabitus und verschiedene Schmelzpunkt könnte in dieser Richtung natürlich keine Entscheidung ermöglichen. Übrigens unterscheiden sich die beiden Isomeren auch in ihrer Lösung, da nur die auf dem Weg über die Natriumaddition erhaltene Verbindung in Lösung fluoresciert. Die beiden Dihydrokörper sind ferner auch durch ihr Verhalten im Kathodenlicht charakteristisch unterschieden: Der durch Natriumaddition erhaltene (und zwar in beiden krystallographischen Modifikationen) fluoresciert und phosphoresciert himmelblau, während das Isomere ein schneeweißes, strahlendes Licht mit blauem Nachleuchten gibt.

Einem weiteren charakteristischen Unterschied begegnet man bei der Bromierung der beiden Substanzen. Die eine — nämlich die auf dem Weg über die natriumorganische Verbindung erhaltene — reagiert mit Brom äußerst heftig, die andere hingegen sehr ruhig. Beide Reaktionen aber liefern

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, daß bereits einige wenige cis-trans-isomere Derivate des Dihydroanthracens bekannt sind, nämlich zwei 9,10-Diphenyl-9,10-di-[p-dimethyl-amino-phenyl]-9,10-dihydro-anthracene und einige ganz analoge Körper [Guyot u. Staehling, Bl. [3] **33**, 1113 (1905)], sowie zwei 1,5-Dichlor-9,10-dioxy-9,10-dihydro-anthracene [Barnett, Cook u. Matthews, R. **44**, 728 (1925)]. Letztere sind dadurch interessant, daß nur eines der beiden Isomeren aus Kaliumjodid Jod frei macht, das andere dagegen in charakteristischer Weise beim Behandeln mit Säure Wasser abspaltet.

Digitized by Google

dasselbe, äußerst charakteristische Tetrabromderivat.[1]) Es erscheint verständlich, daß die zunächst sich abspielende Herausspaltung der 9,10-Wasserstoffatome durch das Halogen bei der einen Konfiguration leichter erfolgt als bei der anderen.

Einwirkung von Brom auf das mittels Natrium und Amylalkohol erhältliche Dihydroderivat: 0,5 g Kohlenwasserstoff wurden mit 0,5 ccm Brom übergossen; es trat schwache Gasbläschenentwicklung ein. Nun wurden 5 ccm Chloroform zugesetzt. Nach zweistündigem Kochen, während dessen ruhige Bromwasserstoffentwicklung stattfand, wurde die Lösung über Nacht stehengelassen. Am anderen Tage wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen charakteristischen, oft gekreuzten Stäbchen schmolzen noch nicht bei 300° und wurden zur Analyse 2 Stunden i. V. (Xylol) getrocknet.

3,770 mg Subst.: 1,980 mg Brom.

$C_{26}H_{14}Br_4$ Ber. Br 49,2 Gef. Br 52,5.[2])

Einwirkung von Brom auf das durch Natriumaddition erhältliche Dihydroderivat: 1,1 g des Isomeren wurde mit 1 ccm Brom übergossen. Nach Beendigung der außerordentlich heftigen Reaktion wurden 10 ccm Chloroform zugesetzt. Dann wurde noch 2 Stunden gekocht. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Chloroform abgedunstet. Die braunen, hinterbleibenden Schmieren ließen sich mit Benzol in gelbe, schmale, prismatische Täfelchen verwandeln, die, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, den charakteristischen, oben beschriebenen Bromkörper darstellten.

Umsetzung mit Kohlendioxyd.

Darstellung der α-Säure: Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd entstand ein farbloses Krystallpulver, dessen wäßrige Lösung zunächst erhitzt und dann in der Kälte mit verd. Schwefelsäure angesäuert wurde. Der feinpulverige Niederschlag wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus seiner gelblichen, schwach fluorescierenden Eisessiglösung erhielten wir farblose, harte, flimmernde, abgeschrägte Quadern und Würfel, die bei 299° unter Gasentwicklung schmolzen, nachdem

[1]) Von Barnett u. Matthews, B. 59, 1438 (1926) ist ein 1, 2, 3, 4-Tetra-brom-diphenylanthracen vom Zersetzungspunkt 160° beschrieben.

[2]) Wie die Analyse zeigt, enthält die Substanz trotz des einheitlichen Aussehens doch noch höher bromierte Produkte.

Digitized by Google

schon früher Verfärbung eingetreten war, und die zur Analyse 2 Stunden i. V. (Toluol) getrocknet wurden.

0,1209 g Subst.: 0,3540 g CO_2, 0,0542 g H_2O.

$C_{28}H_{20}O_4$	Ber.	C 80,0	H 4,8
	Gef.	„ 79,9	„ 5,0.

Darstellung der β-Säure: Ganz anders ist das Resultat, wenn man ohne die Lösung des Natriumsalzes zu erhitzen, ansäuert. Wir erhielten ein Öl, das allmählich, besonders an den Wänden, zu mikroskopisch kleinen Täfelchen erstarrte. Durch Umfällen der *kalten* Lösung der Säure in Alkali oder besser durch Krystallisation aus Eisessig — die ganz unbedenklich ist — erhielten wir die Säure rein vom scharfen Schmelzp. 277° (unter Gasentwicklung) — die Schmelze ist farblos — und zwar im letzteren Falle in mattglänzenden Tafeln. Die Lösung fluoresciert nicht.

Zur Analyse wurde die Säure 3 Stunden i. V. (Aceton) getrocknet.

0,1064 g Subst.: 0,3110 g CO_2, 0,0476 g H_2O.

$C_{28}H_{20}O_4$	Ber.	C 80,0	H 4,8
	Gef.	„ 79,7	„ 5,0.

Die Mischung beider Säuren zersetzte sich endgültig zwar erst gegen 280°, aber schon lange vorher trat lebhafte Sinterung ein.

Bei der *Veresterung* der beiden Säuren mittels Diazomethan entsteht derselbe *Dimethylester*.

760 mg α-Säure (Schmelzp. 299°) wurden in Äther suspendiert und mit ätherischem Diazomethan (aus 5 ccm Nitrosomethylurethan) verestert. Es trat lebhafte Reaktion ein, die Säure verschwand. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung einer herrlich flimmernden Substanz (Stäbchen und vierseitige Säulen) vom Schmelzp. 201°. Derselbe Körper wurde beim Abdampfen der Mutterlauge als fester Rückstand erhalten, der aus viel Benzin umkrystallisiert wurde. Trocknung 3 Stunden i. V. (Xylol).

0,0706 g Subst.: 0,2073 g CO_2, 0,0345 g H_2O.

$C_{30}H_{24}O_4$	Ber.	C 80,3	H 5,3
	Gef.	„ 80,1	„ 5,5.

340 mg β-Säure (Schmelzp. 277°) wurden mit Diazomethan (aus 2 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt. Es trat Lösung ein, Krystalle schieden sich jedoch nicht ab. Am nächsten Tage wurde daher die Lösung eingedunstet; es hinterblieben blätterige und tafelige Krystalle, die, aus Benzin umkrystallisiert, bei 201° schmolzen. Bei derselben

Digitized by Google

Temperatur schmolz eine Mischprobe mit dem obigen Ester. Man kann den Körper auch aus wenig Benzol umkrystallisieren, allerdings sintert er dann ein wenig schon bei 96°, ohne sich bis zum Schmelzpunkt weiter zu verändern. Offenbar krystallisiert er mit Krystallbenzol.

Einwirkung von Lithium auf Diphenylanthracen und Darstellung der γ-Säure.

Auch mit Lithium entstand in prompter Reaktion ein dunkelviolettes Additionsprodukt. Reaktionsdauer: 2 Tage.

Umsetzung mit Alkohol: Auf Zusatz von Alkohol entstand eine schwach grünlich fluorescierende Lösung, aus der sich bald ein reichlicher Niederschlag abschied. Wir erhielten ihn aus Propylalkohol in zentimeterlangen farblosen Nadeln, die für sich und im Gemisch mit dem analogen, durch Natriumaddition erhaltenen Körper bei 199—200° schmolzen.

Umsetzung mit Kohlendioxyd. Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd wurde die Reaktionsmasse zuerst gelbbraun, dann gelblich. Die wäßrige Lösung schied, und zwar gleichgültig, ob sie vorher erwärmt worden war oder nicht, beim Ansäuern eine Säure aus, die aus Eisessig in rechteckigen, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 282° (unter Gasentwicklung) erhalten wurde. Impfen der Lösung mit Krystallen der α- und der β-Säure führte zu keiner Verwandlung.

Zur Analyse wurde die Substanz 2 Stunden i. V. (Xylol) getrocknet. 0,0832 g Subst.: 0,2441 g CO_2, 0,0387 g H_2O.

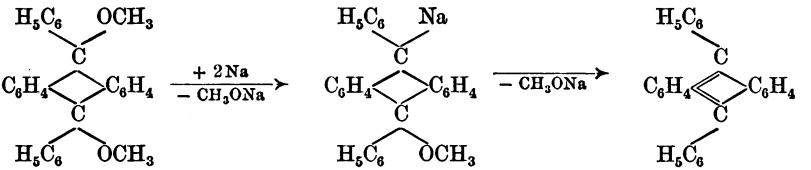
$C_{28}H_{20}O_4$	Ber.	C 80,0	H 4,8
	Gef.	„ 80,0	„ 5,2.

Veresterung: 480 mg wurden mit Diazomethan (aus 3 ccm Nitrosomethylurethan) verestert. Der Ester hinterblieb beim Abdampfen der ätherischen Lösung in seidenglänzenden Nadeln, die aus wenig Propylalkohol umkrystallisiert wurden. Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 202°. Die Mischprobe mit dem Ester der α- und β-Säure schmolz bei 201°.

Versuche mit dem 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-9,10-dimethoxy-anthracen.

Bei den Versuchen mit diesem Dimethyläther wurde wahrscheinlich, daß er einfach intermediär nach folgender Gleichung:

Digitized by Google



Diphenylanthracen bildet, das dann in der nun schon bekannten Weise mit dem Alkalimetall weiter reagiert.

Darstellung: Durch Zusatz einiger Kubikzentimeter konz. Salzsäure zu der methylalkoholischen Lösung des entsprechenden Monomethyläthers (S. 151). Die gesuchte Verbindung scheidet sich sofort quantitativ aus und wird aus Anisol umkrystallisiert. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

0,0879 g Subst.: 0,2749 g CO_2, 0,0482 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$	Ber.	C 85,7	H 6,1
	Gef.	„ 85,3	„ 6,1.

Einwirkung von Natrium. Die ätherische Suspension des Dimethyläthers wurde zuerst hellgrün, dann aber bald braunviolett. Reaktionsdauer 5 Tage. Die Lösung des bei der Einwirkung von Kohlendioxyd erhaltenen Natriumsalzes wurde mittels eines Luftstromes vom Äther befreit und angesäuert. Aus der farblosen Eisessiglösung der so gewonnenen Säure schied sich letztere in Prismen ab und wurde durch ihren Schmelzp. 277° als β-Säure erkannt.

Einwirkung von Lithium. Auch beim Schütteln mit Lithium wurde die Äthersuspension der Dimethoxyverbindung zuerst hellgrün, dann aber tief blauviolett. Reaktionsdauer 5 Tage. Die Aufarbeitung der alkaliorganischen Verbindung mit Kohlendioxyd geschah in der oben angegebenen Weise. Sie lieferte aus Eisessig die Prismen der γ-Säure vom Schmelzpunkt 281°.

Einwirkung von Natrium auf das 9-Methyl-anthracen.

Das Ausgangsmaterial wurde nach Sieglitz und Marx[1]) aus 7,3 g Magnesium, 19 ccm Jodmethyl und 19,4 g Anthron, in Benzol gelöst, durch zweistündiges Kochen dargestellt. Der nach dem Zersetzen und Abdunsten des Äthers hinterbleibende feste Rückstand wird jedoch

[1]) B. 56, 1620 (1923). Vgl. Krollpfeiffer u. Branscheidt, B. 56, 1617 (1923).

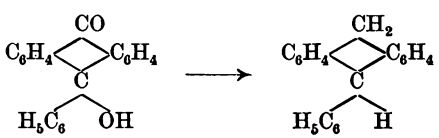
Digitized by Google

zweckmäßig folgendermaßen verarbeitet: Man löst ihn in der eben hinreichenden Menge Benzin, läßt erkalten, saugt das dabei ausfallende Anthron (Schmelzp. 159° unter Zersetzung) ab und dunstet die Mutterlauge im Luftstrom ein. Die so erhaltenen, gut ausgebildeten Krystalle liefern nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol blaßgelbe, unregelmäßige, gestreckte Stäbe vom richtigen Schmelzp. 81°.

Die Substanz reagierte mit Natrium unter Erwärmung und lieferte wie das Anthracen zuerst eine tiefblaue Lösung, dann eine grüne mit rotviolettem Ablauf. Beim Abdunsten der mit Alkohol zersetzten Reaktionslösung erhielten wir gelbliche Drusen des Methyl-dihydroanthracens, die auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Büschel gestreckter, rechtwinkliger Stäbe vom Schmelzp. 61°, wie er auch in der Literatur angegeben ist.

d) Die zwei stereoisomeren 9,10-Dihydro-9-phenyl-anthracene.

Von A. v. Baeyer[1]) ist durch Reduktion von Phenyloxanthron mittels Phosphor und Jodwasserstoff ein bei 123° schmelzendes 9,10-Dihydro-9-phenyl-anthracen erhalten worden. Stellt man dagegen 9-Phenyl-dihydroanthracen durch Addition von Natrium an Phenylanthracen und darauffolgende Hydrolyse dar, so kommt man zu einer isomeren Verbindung vom Schmelzp. 87°. Dieselbe Verbindung erhielt Baeyer durch Reduktion von Phenyloxanthron



als er Phosphor und Jodwasserstoff unter energischeren Bedingungen einwirken ließ. In Unkenntnis der Möglichkeit von Raumisomerie in diesem Falle sah Baeyer, ohne sich auf eine Analyse zu stützen, die Verbindung als uneinheitliches, teilweise höher hydriertes Produkt an. Er befand sich dabei im Irrtum, denn der Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 87°[2]) ist

[1]) A. **202**, 61 (1880); vgl. auch Linnebarger, Am. **13**, 554 (1891).

[2]) Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs unter den von Baeyer angewandten Bedingungen kann nur durch katalytische Umwandlung des höher schmelzenden Isomeren unter dem Einfluß der Säure erfolgt sein, wie sie in anderen Fällen auch wiederholt beobachtet worden ist. Die übliche Erklärungsweise solcher Reaktionen, nämlich durch Ab-

Digitized by Google

nach Analyse und Verhalten ein wohlcharakterisiertes, einheitliches Individuum, das wir überdies auf chemischem Wege aus dem Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 123° erhalten konnten. Substituiert man nämlich durch Einwirkung von Natrium in letzterem Kohlenwasserstoff je ein Wasserstoffatom in 9- und 10-Stellung durch Natriummetall und hydrolysiert, so resultiert nunmehr das Isomere vom Schmelzp. 87°.

Denselben Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 87° erhielten wir übrigens auch, als wir nach Barnett und Cook[1]) (durch Reduktion von Phenylanthron) hergestelltes Phenylanthracen mit Natrium und Amylalkohol reduzierten. Wir müssen übrigens bemerken, daß solche Reduktion von Phenylanthracen nicht immer diesen Verlauf nimmt. Denn bei dem gleichen Versuche, angestellt mit Phenylanthracen, das nach Krollpfeiffer und Branscheidt[2]) aus Anthron und Phenylmagnesiumbromid erhalten worden war und sich nur durch gelbe Farbe von dem farblosen Präparat aus Phenylanthron unterschied, resultierte der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 123°, während aber auf dem Wege über das Natriumadditionsprodukt auch hier das isomere Dihydroderivat vom Schmelzp. 87° erhalten wurde.

Auch diese Isomeren sind äußerst charakteristisch durch die Farbe ihrer Kathodenluminescenz unterschieden. Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 87°: Rotviolettes Licht mit grünem Nachleuchten. Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 123°: Tief himmelblaues Licht mit schwach blauem Nachleuchten.

Versuche.

Darstellung von 9-Phenyl-anthron-10.

Für das Phenylanthron hat bereits Baeyer[3]) eine Vorschrift ausgearbeitet, deren Reproduktion uns aber trotz wiederholter Versuche nicht gelang. Barnett und Cook[4]), die dasselbe Schicksal hatten, geben eine andere Vorschrift

spaltung von Wasserstoff und sterisch andersartige Wiederanlagerung versagt hier, da Phenylanthracen, das intermediär entstehen müßte, mittels Phosphor und Jodwasserstoff nicht reduziert werden kann.

[1]) Soc. **123**, 2638 (1923). [2]) B. **56**, 1617 (1923).
[3]) A. **202**, 54 (1880). [4]) Soc. **123**, 2636 (1923).

Digitized by Google

(Umsetzung von 9-Brom-anthron mit Benzol und Aluminiumchlorid), die aber nach eigenen Angaben der Autoren[1]) sehr viel Schmieren ergibt. Nachdem wir vergeblich versucht hatten, durch Reduktion des Phenyl-methoxy-anthrons mit Ameisensäure sowie durch Friedl-Crafts-Synthese aus Phenylphtalid zum Ziele zu gelangen, gelang es uns schließlich, einen sicheren Weg in der milden Reduktion des genannten Phenylmethoxyanthrons mit Phosphor und Jodwasserstoff in Eisessig aufzufinden.

20 g Phenylmethoxyanthron (Darstellung siehe S. 150) werden mit 40 g rotem Phosphor und 100 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) in 500 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Dann wird die ganze Masse in Wasser gegossen, nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das auf Ton getrocknete Produkt wird mit viel Benzol ausgezogen. Die benzolische Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen festen Rückstand, der aus Propylalkohol in einheitlichen, verästelten Aggregaten gestreckter Täfelchen herauskommt, die schwach gelblich sind und für sich und mit Phenylanthron anderer Provenienz gemischt bei 144° unter Rotfärbung schmelzen. Ausbeute 16 g.

Versuche mit Phenylphtalid.

Das Phenylphtalid wurde nach Ullmann[2]) durch einstündiges Kochen von 10 g o-Benzoylbenzoesäure, 20 g Zink („Flitter fein" von Kahlbaum), 80 g Eisessig und 20 g Wasser hergestellt. Die Masse wurde in der Siedehitze abgenutscht, das schnell erstarrende Filtrat in viel heißes Wasser gegossen und die erhaltene krystalline Fällung nach dem Erkalten abgesaugt. Mit ihr wurde eine weitere Portion vereinigt, die durch Einfiltrieren der beim Auskochen des Absaugrückstandes mit Methylalkohol erhaltenen Lösung in viel Wasser gewonnen wurde. Aus Methylalkohol gut ausgebildete, rechteckige Stäbchen vom Schmelzpunkt 113°. Ausbeute 7 g.

10 g wurden in 40 ccm heißem Benzol gelöst und 11 g grob gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Als im Verlaufe einer Stunde die lebhafte Reaktion nachgelassen hatte, wurde 2 Stunden gekocht und in verdünnte Salzsäure gegossen. Bei der Aufarbeitung hinterblieb eine braune Schmiere, die beim Stehen in Methylalkohol bald krystallisierte. Aus Propylalkohol erhielten wir ein Gemisch eines feinen Krystallpulvers und gestreckter, großer Stäbe, die durch Filtration

[1]) B. 59, 670 (1926). [2]) A. 291, 23 (1896).

Digitized by Google

durch einen Goochtiegel (ohne Asbest) getrennt werden konnten. Die groben Krystalle wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Quadern, die für sich und mit Phenylanthron gemischt bei 143° unter Rotfärbung schmolzen, also Phenylanthron waren. Da die Ausbeute sehr gering ist, wurde die Reaktion jedoch nicht weiter verfolgt. Auch die feinpulverige, erheblich höher schmelzende Substanz wurde nicht näher untersucht.

Versuche mit dem 9-Phenyl-anthracen aus Phenylanthron.

Darstellung[1]): 10 g Phenylanthron und 30 g Zinkstaub werden nach Zusatz einiger Tropfen wäßriger Platinchloridlösung in 150 ccm Wasser suspendiert und mit einem Gemisch von 150 ccm 25-proc. Ammoniak und 100 ccm Wasser eine Viertelstunde gekocht. Der Bodenkörper wird abgesaugt, einige Zeit mit verdünnter Salzsäure stehengelassen, wiederum abgesaugt, getrocknet, mit Benzol ausgekocht und eingedunstet. Der schmierige Rückstand geht beim Verreiben mit Methylalkohol in farblose, schimmernde Krystalle (Tafeln und Quadern) über. Schmelzp. 152°.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol. α-Phenyl-dihydroanthracen vom Schmelzp. 87°: 2 g Phenylanthracen wurden mit 1,8 g Natrium in 25 ccm siedendem Amylalkohol reduziert. Die Lösung wurde in verdünnte Essigsäure eingegossen und über Nacht stehengelassen. Am anderen Tage wurde der erhaltene Niederschlag abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Beidseitig zugespitzte Ovale vom Schmelzp. 87°.

Einwirkung von Natrium: Mit Natrium erhielten wir eine ätherische Lösung, die in dicker Schicht schwarz, in dünner sattgrün erschien und beim Ablaufen immer blauer, schließlich violett aussah. Das nach dem Zersetzen mit Alkohol hinterbleibende Öl erstarrte, mit Methylalkohol unter Eiskühlung verrieben, und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 87°. Mischprobe.

Die Substanz, deren Lösungen deutlich fluorescieren, wurde zur Analyse i. V. (Aceton) getrocknet.

0,1800 g Subst.: 0,6197 g CO_2, 0,1038 g m_2O.

$C_{20}H_{16}$	Ber. C 93,8	H 6,2
	Gef. „ 93,9	„ 6,5.

0,0208 g Substanz verursachten in 11,45 g Benzol eine Depression von 0,388°. $C_{20}H_{16}$. Ber. 256. Gef. 239.

[1]) Soc. **123**, 2638 (1923).

Digitized by Google

Versuche mit dem 9-Phenylanthracen aus Anthron.

Darstellung. Die Darstellung aus Anthron[1]) ist unzuverlässig und wenig ergiebig. Einigermaßen befriedigende Resultate erhielten wir gewöhnlich bei Innehaltung folgender Bedingungen:

Zu der Grignardlösung aus 12,2 g Magnesium und 52,4 ccm Brombenzol werden 19,4 g fein gepulvertes Anthron gegeben. Die Lösung wird zuerst in der Aufsicht blau, in der Durchsicht grün, schließlich einfarbig dunkelgrün. Dann wird noch 3 Stunden gekocht und am anderen Tage mit Eis und Säure zersetzt. Durch wiederholtes Auskochen des aus dem Äther hinterbleibenden festen Kuchens mit Methylalkohol erhält man ein Produkt, das aus Benzin in Prismen krystallisiert, einheitlich aussieht, aber noch Anthrachinon enthält (Rotfärbung mit Zink und Alkali). Letzteres entfernt man zweckmäßig durch einmaliges Auskochen mit Hydrosulfit und etwas Alkali, Absaugen, Waschen mit heißem Wasser, Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzin. Das Produkt ist schwach gelb und fluoresciert in Lösung herrlich.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol: β-Phenyl-dihydroanthracen vom Schmelzp. 123°. 0,8 g des vorstehend beschriebenen Kohlenwasserstoffs wurden mit 0,7 g Natrium in 9 ccm Amylalkohol reduziert. Die gelbrote Lösung schied bei der üblichen Aufarbeitung beim Stehen über Nacht einen Ausfall ab, der abgesaugt, mit Methylalkohol verrieben und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Glimmerähnliche, irisierende, in Lösung nicht fluorescierende Krystalle vom Schmelzp. 123°, die zwei Stunden i. V. (Wasser) getrocknet wurden.

0,0700 g Substanz verursachten in 11,27 g Benzol eine Depression von 0,1360. $C_{20}H_{16}$. Ber. 256. Gef. 233.

Einwirkung von Natrium: Mit Natrium gab das aus Anthron dargestellte Phenylanthracen dieselbe alkaliorganische Lösung wie das Präparat aus Phenylanthron. In dem nach der Zersetzung mit Alkohol aus dem Äther hinterbleibendem Öl wuchsen bald Nadeln, beim Verreiben mit Methylalkohol wurde es völlig fest. Krystallisation des Produktes aus Methylalkohol lieferte den Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 87°.

Umwandlung der β- in die α-Verbindung.

Während das Isomere vom Schmelzp. 87° mit Natrium nicht reagierte, gab das vom Schmelzp. 123° eine braungelbe Lösung mit grünstichigem Ablauf, die auf Zusatz von Alkohol

[1]) B. **56**, 1617 (1923).

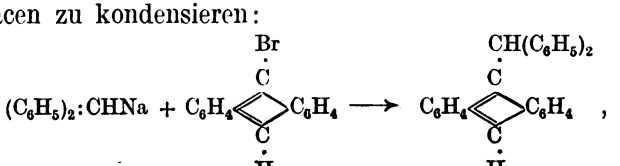
Digitized by Google

hellgelb wurde. Beim Abdunsten hinterblieb ein fester Rückstand, der aus Benzin mit dem Schmelzp. (und Mischschmelpunkt) 86° erhalten wurde. Daß ein Dinatrium-Substitutionsprodukt vorlag, zeigte das Verhalten gegen Quecksilber, das eine hellgelbe ätherische Lösung lieferte. Aus dieser hinterblieb eine Schmiere, die, mit Aceton unter Eiskühlung verrieben, fest wurde. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Benzin erhielten wir ein Produkt, das für sich und im Gemisch mit reinem *Phenylanthracen* bei 151° schmolz.

e) Die zwei stereoisomeren 9,9′-Bianthryle.

9,9′-Bianthryl wurde zuerst von Liebermann und Gimbel[1]) durch Reduktion von Anthron mittels Zinn und Salzsäure gewonnen und als in schwach hellgelblichen Blättchen krystallisierender Körper vom Schmelzp. 300° beschrieben. Eckert und Hofmann[2]) schlugen zur Verbesserung der Darstellungsmethode den Zusatz einer Spur Platinchlorid zur Reduktionsflüssigkeit vor. Diesen Literaturangaben steht eine Mitteilung von Barnett und Matthews[3]) gegenüber, nach welcher die fragliche Verbindung weder nach der ursprünglichen noch nach der verbesserten Methode gewonnen werden kann, Bianthryl indessen leicht zugänglich ist durch Reduktion von Anthron mittels *Zink* und Salzsäure. Das Produkt von Barnett und Matthews unterscheidet sich im Aussehen (prismatische Krystalle) und Schmelzpunkt (oberhalb 360°) wesentlich von dem erstgenannten Körper. Auf Grund dieses Unterschiedes halten Barnett und Matthews den Körper vom Schmelzpunkt von 300° für ein unreines Präparat; sie haben ihn jedoch nie in Händen gehabt.

Ein unerwarteter Reaktionsverlauf bei dem Versuch, Diphenylmethylnatrium und 9-Brom-anthracen zu 9-Benzhydryl-anthracen zu kondensieren:



[1]) B. **20**, 1855 (1887). [2]) M. **36**, 500 (1915).
[3]) Soc. **123**, 380 (1923).

Digitized by Google

führte uns regelmäßig zu kleinen Mengen eines gelben Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 304°, den uns die Konstitutionsbestimmung (Reduktion zu dem bekannten Tetrahydroderivat des 9,9′-Bianthryls) eindeutig als Bianthryl erkennen ließ. Unser Bianthryl ist wohl ohne Zweifel dieselbe Verbindung, die auch Liebermann und Gimbel gewonnen hatten. Identifizierung durch Vergleich konnten wir allerdings nicht ausführen und zwar deshalb, weil es uns ebensowenig wie Barnett und Matthews gelang, nach der Methode von Liebermann oder nach der „verbesserten" Methode von Eckert und Hofmann auch nur eine Spur des fraglichen Produktes uns zu verschaffen. Dagegen konnten wir präzise feststellen, daß das Barnettsche Bianthryl nicht identisch ist mit dem unserigen, denn beide Verbindungen unterscheiden sich auch nach dem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln deutlich in der Krystallform (flache, flimmernde Nadeln bzw. vielfach durchwachsene, tafelige und prismatische Gebilde) und charakterisieren sich als verschiedene Individuen dadurch, daß der Schmelzpunkt der Mischprobe (etwa 285—290°) wesentlich unter dem Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente liegt. Die Meinung Barnetts, das Liebermannsche Produkt verdanke seinen niedrigeren Schmelzpunkt vielleicht einem Gehalt an Krystalltoluol, ist deshalb hinfällig, weil, wie wir festgestellt haben, sein eigener Kohlenwasserstoff nach dem Umkrystallisieren aus Toluol seinen hohen Schmelzpunkt beibehält. Barnett und Matthews denken ferner an die Möglichkeit, daß der Liebermannsche Kohlenwasserstoff durch Anthracen verunreinigt gewesen sein könnte. Dann müßte aber die Mischprobe der beiden Präparate unbedingt oberhalb 304° schmelzen, während wir ja das Gegenteil festgestellt haben.

Bemerkenswert ist, daß die Isomerie verschwindet, sobald die beiden orthochinoiden Ringe hydriert werden. Man erhält nämlich bei der Reduktion des Bianthryls vom Schmelzpunkt oberhalb 360° mittels Natrium und Amylalkohol auch das bereits von Sachse beschriebene *9,9′,10,10′-Tetrahydro-9,9′-bianthryl*, welches bei analoger Behandlung des Isomeren vom Schmelzp. 304° entsteht. Natriumaddition an das Bianthryl

Digitized by Google

vom Schmelzpunkt oberhalb 360° und darauffolgende Hydrolyse lieferte uns gleichfalls nur das schon bekannte *Tetrahydrobianthryl.*

Im Sinne unserer Erklärung der Isomerie der beiden Bianthryle heißt das, daß die genannten chemischen Einwirkungen zu einem Umklappen eines oder mehrerer Ringe (vermutlich aus Stabilitätsgründen) führen.

Versuche.

Das 9,9'-Bianthryl vom Schmelzpunkt oberhalb 360°.

Darstellung nach Barnett und Matthews. Die zitierte Vorschrift bewährt sich gut. Wir möchten sie dahin ergänzen, daß es wichtig ist, den Augenblick abzupassen, wo sich noch nicht die Nadeln des unveränderten Anthrons auf den irisierenden Täfelchen des Bianthryls abscheiden, und dann schnell abzusaugen.

Reduktion mit Natrium und Amylalkohol: 3,5 g Bianthryl wurden in 75 ccm siedendem Amylalkohol suspendiert und 4,6 g Natrium in kleinen Portionen durch den Kühler eingetragen. Die Lösung wurde zuerst rotgelb, dann hellte sie sich wieder auf. Schon während des Kochens schied sich ein schimmernder, farbloser Niederschlag ab. Die in angesäuertes Wasser gegossene Masse wurde über Nacht stehengelassen, abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Aus Xylol erhielten wir irisierende Stäbchen vom Schmelzp. 255°. Der Rest des Tetrahydrokörpers wurde durch Verjagen des Amylalkohols und Krystallisation aus Eisessig gewonnen. Es lag fraglos das schon von Sachse[1]) beschriebene Tetrahydro-bianthryl (Schmelzp. 248—249°) vor.

Einwirkung von Natrium.

Durch Natriumaddition entstand in schneller Reaktion ein zuerst tiefblaues, dann tiefviolettes Additionsprodukt.

Umsetzung mit Alkohol. Nach dem Ausschütteln der durch Alkohol zersetzten Lösung mit Wasser schied sich schnell zwischen den Schichten ein schöner Niederschlag ab, der, aus Xylol umkrystallisiert, irisierende Stäbchen vom Schmelz-

[1]) B. 21, 2512 (1888).

Digitized by Google

punkt (und Mischschmelzpunkt mit obigem Präparat) 255° lieferte.

Umsetzung mit Kohlendioxyd. Da es nicht gelang, die Säure krystallisiert zu erhalten, wurde das beim Einleiten von Kohlendioxyd erhaltene Natriumsalz direkt untersucht. Wegen der Unlöslichkeit des alkaliorganischen Produktes konnte dessen Lösung vor dem Behandeln mit Kohlendioxyd nicht filtriert werden, vielmehr wurde das spezifisch leichtere, bei der Umsetzung erhaltene Natriumsalz sorgfältig vom Natrium abdekantiert. Nach dem Trocknen der in der üblichen Weise isolierten Substanz wurde zuerst eine Gesamt-Natrium-Bestimmung gemacht, ferner wurde das titrierbare Natrium bestimmt. Letzteres rührte natürlich von mit übergegangenen Natriumresten her, so daß die Differenz der beiden Werte die eigentlich gesuchte Zahl ist.

0,1896 g Substanz: 0,0942 g Na_2SO_4. Gef. Gesamt-Na 16,1. 0,1822 g Substanz verbrauchten 0,89 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. Gef. titrierbares Na 1,12.

$C_{32}H_{18}O_8Na_4$ Ber. Na 14,8 Gef. Na 15,0.

Das 9,9'-Bianthryl vom Schmelzpunkt 304°.

Zu Diphenylmethylnatrium, aus 5 g Benzhydrylmethyläther[1]) durch eintägiges Schütteln mit Natriumpulver nach Ziegler und Thielmann[2]) dargestellt, wurden 5 g (ber. 6,5 g) 9-Brom-anthracen[3]) gegeben. Die unter schwacher Erwärmung sich bildende grüne Reaktionsmasse wurde einen Tag geschüttelt und mit Kohlendioxyd zersetzt. Die beim Ausschütteln mit wenig Wasser erhaltene wäßrige Schicht gab in geringer Menge beim Ansäuern Diphenylessigsäure. Zwischen der wäßrigen und der gelbgrün fluorescierenden ätherischen Schicht befand sich ein fester Körper, der abfiltriert wurde. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb außerdem eine feste, etwas schmierige, halogenfreie Masse, aus der durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Essigester Anthracen isoliert wurde. Der feste Körper wurde zur Entfernung von etwas anhaftendem Anthracen mit

[1]) Nach v. Kostanecki u. Lampe, B. 39, 4019 (1906).

[2]) B. 56, 1740 (1923).

[3]) Nach Barnett u. Matthews, Soc. 125, 1064 (1924). Umkrystallisation aus Propylalkohol.

Digitized by Google

Essigester ausgekocht und das hinterbleibende gelbliche Pulver zweimal aus Xylol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, hellgelben, prächtig flimmernden Nadeln, deren gelbrote Lösung in dünner Schicht herrlich blauviolett fluorescierte, schmolzen bei 304° und wurden zur Analyse 2 Stunden i. V. getrocknet. Ausbeute 150 mg. Die Analysen der äußerst schwer verbrennlichen Substanz stimmten besser auf das eigentlich erwartete 9-Benzhydryl-anthracen als auf das 9,9'-Bianthryl. Trotzdem zeigte die Reduktion eindeutig, daß letzteres vorlag.

0,0809 g, 0,1611 g Subst.: 0,2780 g, 0,5531 g CO_2 und 0,0419 g, 0,0800 g H_2O.

$C_{28}H_{18}$	Ber.	C 94,9		H 5,1	
	Gef.	„ 93,72,	93,63	„ 5,80,	5,56.

Einwirkung von Natrium in Amylalkohol. 340 mg Substanz wurden in 25 ccm Amylalkohol zum Sieden erhitzt. Die Lösung floß blau fluorescierend an der Wand ab. Im Laufe einer halben Stunde wurde 1 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Fluorescenz allmählich verschwand. Die farblose Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen. Beim Stehen über Nacht schied sich ein fein krystalliner, weißer Niederschlag ab, der nach dem Filtrieren und Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert und so in flimmernden Blättchen erhalten wurde. Die Substanz war in Benzol ziemlich löslich, in Ligroin und Aceton unlöslich. Schmelzp. 254°. Mischprobe mit dem weiter oben beschriebenen Präparat 255°. Beim Trocknen sublimierte das demnach auch hier vorliegende Tetrahydro-bianthryl zum Teil in prachtvollen Krystallen in die Trockenpistole.

0,0608 g Subst.: 0,2087 g CO_2, 0,0337 g H_2O.

$C_{28}H_{22}$	Ber.	C 93,9		H 6,1	
	Gef.	„ 93,6		„ 6,2.	

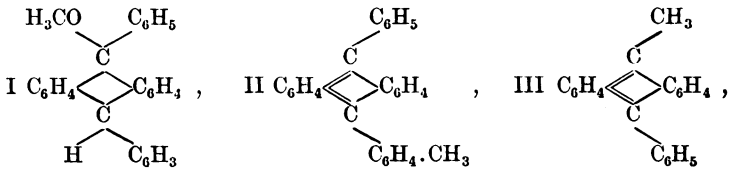
Die beschriebene Reaktion verläuft also derart, daß das Diphenylmethylnatrium einfach dem 9-Brom-anthracen Brom entzieht. Zum geringen Teil gehen nun die so entstehenden Anthryl-Reste zusammen, zum größeren stabilisieren sie sich spontan zum Anthracen.[1])

[1]) Vgl. das durchaus analoge, S. 143 besprochene Verhalten des Anthracen-mono-natrium-produkts.

Digitized by Google

f) Die zwei stereoisomeren Diphenylanthracene.

9,10-Diphenyl-anthracen ist ein schon seit langer Zeit bekannter Körper, von dem bereits in Abschnitt A, c dieses Kapitels eingehend gesprochen ist. Zu dem im theoretischen Teil genannten stereoisomeren 9,10-Diphenyl-anthracen gelangten wir bei dem Versuch, *9,10-Diphenyl-9-methoxy-9,10-dihydroanthracen* (I)



darzustellen. In der Absicht, diese Methoxyverbindung aus dem freien Carbinol zu gewinnen, wurde letzteres in seiner Xylollösung einige Zeit mit metallischem Kalium gekocht und dann mit Jodmethyl versetzt. An Stelle des erwarteten Methyläthers[1]) entstand jedoch im wesentlichen durch intramolekulare Abspaltung eine sauerstofffreie Substanz, an deren Identität mit dem bekannten 9,10-Diphenyl-anthracen (Schmelzp. 247°) nicht zu zweifeln war. Neben den ambrafarbenen, schönen Kryställchen des Diphenylanthracens beobachteten wir aber stets eine kleine Menge völlig weißer und auch in der Krystallform vom erstgenannten Kohlenwasserstoff durchaus verschiedener Substanz, die in gesonderten kleinen Krystalldrusen krystallisierte und sich sehr deutlich von dem übrigen Krystallisat abhob (Versuch 3).

Da die Menge dieser zweiten Verbindung bei dieser Gewinnungsweise allzu gering war, um eine genauere Untersuchung zu erlauben, variierten wir unsere Versuche nunmehr so, daß wir an Stelle des Jodmethyls Jodäthyl, Isopropylchlorid, Chlormethyläther, Benzylchlorid und tert. Butylchlorid verwendeten (Versuch 4 bis 8). Der praktische Erfolg war, daß in der Tat die Ausbeuten an dem farblosen Produkt sich steigerten und zwar entsprechend der Reihenfolge, in welcher

[1]) Der Methyläther bildet sich in fast quantitativer Ausbeute, wenn man das Carbinol in Xylollösung zugleich mit Kaliumschnitzeln und Jodmethyl kocht (Versuch 2).

Digitized by Google

wir obige Halogenide aufgezählt haben. Bei Verwendung dieser Reagenzien entstand von dem farblosen Körper so viel, daß es unschwer gelang, aus dem Krystallgemisch die farblosen Krystalle in größerer Menge auszulesen, bei Anwendung des tert. Butylchlorids vollends erwiesen sich die Bildungsverhältnisse so günstig, daß bei der Durchführung von 14 derartigen Versuchen in 12 Fällen zunächst nur die weiße Verbindung rein aus der Flüssigkeit krystallisierte.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des farblosen Körpers, der den Schmelzp. 214° besitzt, entsprachen völlig einem Diphenylanthracen, so daß wir einen Fall von Dimorphie vermuteten. Diese Vermutung wurde noch dadurch bestärkt, daß wir bezüglich des von Haller und Guyot[1]) als ambrafarben beschriebenen Diphenylanthracens folgende Beobachtung gemacht haben: Wenn man an die gelbe Verbindung Natrium addiert, das Alkalimetall mittels Quecksilber wegholt und die völlig farblose Lösung konzentriert, so scheidet sich der Ausgangskohlenwasserstoff zunächst tatsächlich in farblosen oder fast farblosen, durchsichtigen Krystallen aus. Nach mehrstündigem Stehen (sowohl unter Stickstoff als auch bei Luftzutritt) stellt sich aber hellgelbe Farbe wieder ein (Versuch 14).[2])

Unser Suchen nach Dimorphie beim „gelben" Diphenylanthracen war übrigens nicht erfolglos. Wir fanden nämlich, daß Umkrystallisieren aus Eisessig den Kohlenwasserstoff in feinen, durchsichtigen Blättchen liefert, die aber rasch in kleine Oktaeder zerfallen. Daß unser farbloses Diphenylanthracen vom Schmelzp. 214° indessen keine polymorphe Form von Diphenylanthracen, sondern ein wirkliches Isomeres der bekannten Verbindung darstellt, ergaben einerseits die ver-

[1]) Bl. [3] **31**, 801 (1904).

[2]) Darauf, daß die 9,10-Diaryl-anthracene in reinem Zustand farblos sind haben in jüngster Zeit Ingold und Marshall, Soc. **129**, 3080 (1926) sowie Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **131**, 1724 (1927) aufmerksam gemacht. Bisher aber war von allen beschriebenen Diarylanthracenen angegeben worden, daß sie gelb sind — mit einer Ausnahme, dem 1,2-Dimethoxy-9,10-diphenylanthracen, das von Simonis und Remmert, B. 48, 210 (1925) als farblose Blättchen beschrieben wird.

Digitized by Google

schiedensten Versuche, durch Impfen daraus die andere Form zu gewinnen, und noch überzeugender unsere Feststellungen, daß der Körper gegenüber Alkalimetall ein anderes Verhalten als das bekannte 9,10-Diphenyl-anthracen zeigt. Beim Behandeln mit Natriumpulver in Äther liefert das gewöhnliche Diphenylanthracen in rascher Reaktion eine dunkel blauviolette Additionsverbindung, welche beim Behandeln mit Quecksilber das Ausgangsmaterial ganz unverändert zurückbildet. Unser zweites Diphenylanthracen dagegen führt unter denselben Umständen über eine Blaufärbung der Lösung zu einem dunkel gelbbraunen Produkt, das seinerseits ebenfalls mit Quecksilber ausschließlich das Ausgangsmaterial, also farbloses Diphenylanthracen vom Schmelzp. 214°, zurückbildet (Versuch 10).

Auch die Kathodenbestrahlung der beiden Isomeren ergab verschiedene Bilder. Das bekannte Diphenylanthracen zeigte ein hell blaugrünes Fluorescenzlicht mit ziemlich starkem Nachleuchten, das neue Isomere dagegen fluorescierte in der Kathodenröhre himmelblau und zeigte ein nur ganz schwaches Nachleuchten.

Darüber, daß die beiden Diphenylanthracene nicht etwa im Verhältnis der Stellungsisomerie zueinander stehen, gab einen durchaus sicheren Aufschluß der Umstand, daß aus den Natrium-Additionsprodukten beider Substanzen durch Kohlendioxydbehandlung dieselbe *β-9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure* vom Schmelzp. 273° (Versuch 11), bei der Lithiumaddition und nachfolgenden Kohlendioxydbehandlung ebenfalls die korrespondierende gleiche γ-Säure vom Schmelzp. 282° erhalten wurde (Versuch 13). Der scheinbare Widerspruch, der darin gesehen werden könnte, daß einerseits also die beiden Natrium-Additionsprodukte zur selben Dicarbonsäure führen, ihre Alkalientziehung mit Quecksilber jedoch nicht das gleiche Diphenylanthracen liefert, erklärt sich zweifellos daraus, daß die Reaktion der einen natriumorganischen Verbindung mit Kohlendioxyd von einer räumlichen Umlagerung begleitet ist.

Dem Bestreben, bei der Erklärung der beschriebenen Isomerie nach Möglichkeit mit unseren hergebrachten theoretischen

Digitized by Google

Anschauungen auszukommen, könnte die Annahme dienen, daß in der einen der beiden beobachteten Formen des Kohlenwasserstoffs ein Anthracenderivat mit meso-Bindung vorliegt, dagegen das Isomere ein o-chinoides[1]) Bindungssystem enthält. Eine solche Erklärung der Isomerie scheint uns aber auf Grund der angegebenen Beobachtung, daß die Natrium-Additionsprodukte der beiden Isomeren durch Behandlung mit Quecksilber die beiden Isomeren zurückliefert, nicht annehmbar. Denn durch die Natriumaddition würde die meso-Bindung aufgehoben, und es wäre kein Grund ersichtlich, weshalb das eine Natrium-Additionsprodukt bei Wegnahme des Natrium ein chinoides Anthracenderivat, das andere hingegen wieder ein solches mit meso-Bindung liefern sollte. Wie wir in den einleitenden theoretischen Ausführungen dieses Kapitels mitgeteilt haben, sehen wir den Grund für die Existenz der beiden stereoisomeren Anthracene in der cis-trans-Isomerie der beiden äußeren Ringe.

Die Wichtigkeit der Beobachtung zweier stereoisomerer Diphenylanthracene hat uns veranlaßt zu untersuchen, ob die Übertragung unserer, im speziellen Reaktionsverlauf auch uns selbst nicht ganz klaren Bildungsweise des neuen Diphenylanthracens auf homologe Verbindungen zu dem gleichen Ergebnisse führt. Dies scheint der Fall zu sein; wenigstens hat unsere Reaktionsweise in Anwendung auf das *9-Phenyl-10-o-tolyl-9,10-dihydro-10-oxy-anthracen* uns zu einem *9-Phenyl-10-o-tolylanthracen* (II, S. 170) geführt, das seinerseits wiederum stereoisomer ist zu dem auf Seite 186 von uns beschriebenen, nach älterer Methode erhaltenen Kohlenwasserstoff (Versuch 16 und 17).

Ein zweites *9-Methyl-10-phenyl-anthracen* (III, S. 170) durch unseren Reaktionsgang zu gewinnen, gelang uns jedoch nicht; vielmehr war das in diesem Falle entstehende Reaktionsprodukt identisch mit dem bereits bekannten[2]) 9-Methyl-10-phenylanthracen (Versuch 18).

---

[1]) Vgl. hierzu besonders die spektrochemischen Untersuchungen von v. Auwers, B. 58, 941 (1920); A. 430, 230 (1923).

[2]) Barnett u. Matthews, B. 59, 1437 (1926).

Digitized by Google

Versuche.

1. *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylanthron: 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-9-oxy-anthracen*

In eine eisgekühlte Grignardlösung aus 3,5 g Magnesium und 14,5 ccm (= 21,9 g) Brombenzol (5 Mol) werden 7,5 g fein gepulvertes Phenylanthron (1 Mol; Darstellung siehe S. 162) unter Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen. Die unter Zischen entstehende blaugrün-dichroitische Lösung wird noch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen und unter Umrühren von geringen Mengen unlöslicher Substanz in Eis-Salmiak-Mischung abdekantiert. Beim Stehen über Nacht verdunstet der Äther, man saugt den festen Körper scharf ab, wäscht mit Wasser und Methylalkohol und krystallisiert aus Aceton um. Stäbchen vom Schmelzp. 202—203°. Ausbeute 5,5 g, Trocknung 2 Stunden wie üblich i. V. (Toluol).

0,1522 g Subst.: 0,4989 g CO_2, 0,0746 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O$	Ber.	C 89,7	H 5,7
	Gef.	„ 89,4	„ 5,5.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt im ersten Augenblick eine himmelblaue Färbung, die schnell, besonders beim Erwärmen, über Grün nach Braun umschlägt. Dabei geht die Substanz in Lösung. Die Lösung fluoresciert blauviolett und ist zweifellos identisch mit der Lösung von Diphenylanthracen in heißer konzentrierter Schwefelsäure.

2. Wie schon erwähnt (Seite 170, Anmerkung), gelingt es leicht, den *Methyläther des Carbinols* (I, S. 170) nach folgender Vorschrift zu gewinnen: 0,5 g Kaliumschnitzel werden in 30 ccm trockenem Xylol mit 2,2 g Carbinol und 10 ccm Jodmethyl gekocht. Man läßt über Nacht stehen und gießt — das Kalium ist völlig verschwunden — in Wasser. Es scheiden sich geringe Mengen schneeweißer, schimmernder Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol bei 225° schmelzen. Aus wenig Essigester scharf begrenzte Quadern vom Schmelzpunkt 226°, die ebenso wie in Lösung auch in trockenem Zustande (Trockenpistole, Toluol) deutlich fluorescieren.

Aus dem Filtrat wird das Xylol mit Wasserdampf abgetrieben, der feste Rückstand wird auf Ton getrocknet und

Digitized by Google

gleichfalls aus Essigester umkrystallisiert. Schmelzp. 226°. Die Mutterlauge gibt, mit dem gleichen Volumen Methylalkohol stehengelassen, eine Ausscheidung, die aus einem Gemenge von viel Methyläther und etwas Diphenylanthracen besteht. Trennung durch Behandeln des abgesaugten Niederschlages mit Propylalkohol, in dem die Methoxyverbindung schweben bleibt, während der Kohlenwasserstoff untersinkt. Man erhält so eine annähernd quantitative Ausbeute an Methyläther.

0,0819 g Subst.: 0,2692 g CO_2, 0,0451 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 89,5	H 6,1
	Gef.	„ 89,6	„ 6,2.

3. Die bereits kurz skizzierte Darstellung des *isomeren Diphenylanthracens mittels Jodmethyl* verläuft folgendermaßen: 2,5 g Carbinol werden in 30 ccm trockenem Xylol zwei Stunden mit 0,5 g Kaliumschnitzeln gekocht. Nach dem Erkaltenlassen der braunen, fluorescierenden Lösung werden durch den Kühler 5 ccm Jodmethyl zugegeben. Dann wird die Masse weitere 2 Stunden gekocht, wobei sie wieder heller wird, und zwei Tage stehengelassen. Jetzt liest man die eventuell noch vorhandenen Kaliumreste aus, versetzt vorsichtig mit Alkohol, sodann mit Wasser und saugt das Unlösliche ab. Es besteht aus einem Gemisch von großen gelben Oktaedern und einer farblosen, gewöhnlich in kugeligen Drusen krystallisierenden Substanz, die durch Auslesen leicht getrennt werden können. Sollte letzteres nicht der Fall sein, weil die Krystalle der beiden Körper, was mitunter vorkommt, zu sehr aneinander gewachsen sind, so läßt sich durch langsames Krystallisierenlassen des Gemisches aus Essigester in einem Dewargefäß stets ein aus großen, mechanisch leicht trennbaren Krystallen bestehendes Gemenge erhalten.

Der farblose Körper krystallisiert aus Essigester in farblosen, schrägen Tafeln von starkem Oberflächenglanz; er fluoresciert in Lösung und als Pulver ganz außerordentlich intensiv, schätzungsweise am intensivsten von allen Substanzen der Diphenylanthracenreihe, die wir in Händen gehabt haben. Bei 213—214° schmilzt er zu einer fluorescierenden, gelben Flüssigkeit; er färbt Schwefelsäure im ersten Moment schwach lichtblau, beim Erhitzen löst er sich in ihr braun fluorescierend.

Digitized by Google

Gegen Palladium und Wasserstoff verhält er sich gesättigt. Ausbeute durchschnittlich 200 mg. (Siehe dazu besonders Versuch 8.)

Zur Analyse wurde der Kohlenwasserstoff wie üblich (Xylol) getrocknet.

0,1082 g, 0,1170 g Subst.: 0,3741 g, 0,4033 g CO_2 und 0,0588 g, 0,0622 g H_2O.

$C_{26}H_{18}$	Ber.	C 94,6		H 5,4	
	Gef.	„ 94,3,	94,0	„ 6,1,	5,9.

4. Darstellung mittels Jodäthyl.

Bei den folgenden Ansätzen, die genau in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet wurden, war fast durchweg das angewandte Kalium völlig verbraucht.

0,5 g Kalium, 2,2 g Carbinol, 30 ccm Xylol, 7 ccm Jodäthyl. Ausbeute durchschnittlich 250 mg.

0,1110 g Subst.: 0,3810 g CO_2, 0,0626 g H_2O.

$C_{26}H_{18}$	Ber.	C 94,6	H 5,4	
	Gef.	„ 93,6	„ 6,3.	

5. Darstellung mittels Isopropylchlorid.

0,5 g Kalium, 2,2 g Carbinol, 30 ccm Xylol, 8 ccm Isopropylchlorid. Das Kaliumchlorid fiel als Gallerte aus. Nach dem Auslesen 0,7 g vom Schmelzp. 214°.

6. Darstellung mittels Chlormethyläther.

0,5 g Kalium, 2,2 g Carbinol, 30 ccm Xylol, 7 ccm Chlormethyläther. Das Kaliumchlorid fiel wieder als gallertiger Brei aus. In diesem Falle wurden zunächst die feinpulverigen Anteile der Mischung durch Absieben entfernt und aus dem Rest die geringen Mengen des gelben Isomeren ausgelesen. Es hinterblieben 0,6 g vom Schmelzp. 213°. Das Pulverige wurde aus Essigester (im Dewargefäß) umkrystallisiert und durch Auslesen getrennt. Noch 0,1 g.

0,1736 g, 4,898 mg Subst.: 0,6002 g, 16,890 mg CO_2 und 0,0921 g, 2,61 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}$	Ber.	C 94,6		H 5,4	
	Gef.	„ 94,3,	94,0	„ 5,9,	6,0.

7. Darstellung mittels Benzylchlorid.

0,5 g Kalium, 2,2 g Carbinol, 30 ccm Xylol, 9,3 ccm Benzylchlorid. Es fiel kein Kaliumchlorid aus; die feste Ausscheidung enthielt nur eine Spur gelbes Isomeres. 0,8 g vom Schmelzp. 213°.

0,1145 g Subst.: 0,3951 g CO_2, 0,0613 g H_2O.

Ber.	C 94,6	H 5,4	
Gef.	„ 94,1	„ 6,0.	

Digitized by Google

8. *Darstellung mittels tert. Butylchlorid.*

0,5 g Kalium, 2,5 g Carbinol, 30 ccm Xylol, 10,3 ccm Butylchlorid. Es wurden 1,25 g farbloses Isomeres ohne gelbes Diphenylanthracen erhalten. Letzteres konnte aus der Mutterlauge isoliert werden. Die Anwendung von tert. Butylchlorid hat sich am vorteilhaftesten erwiesen.

Zu erwähnen sind weiter folgende Beobachtungen: Bei Anwendung von Natriumschnitzeln an Stelle des Kaliummetalls und gleichzeitiger Benutzung von Jodmethyl wurde die Bildung des farblosen Isomeren nie beobachtet. Unterläßt man den Zusatz eines Halogenids, läßt vielmehr eine mit Kalium behandelte Xylollösung des Carbinols zwei Tage stehen und arbeitet sie dann nach sorgfältigem Herauslesen des Kaliums auf, so erhält man auch in diesem Fall eine geringe Menge des Isomeren vom Schmelzp. 214°. Es hat den Anschein, als ob hier der Luftsauerstoff die Stelle des Halogenids übernimmt, denn als derselbe Versuch unter Stickstoff ausgeführt wurde, konnte nur eine am Mikroskop eben erkennbare Menge der farblosen Substanz — beide Isomeren sind auch in einem Gemisch an der charakteristischen Krystallgestalt leicht zu agnostizieren — beobachtet werden.

Daß endlich nicht das Diphenylanthracen vom Schmelzpunkt 247° als Zwischenprodukt bei der Darstellung des farblosen Isomeren angenommen werden darf, zeigt die Tatsache, daß es bei der Behandlung mit Kalium und Jodmethyl nicht verändert wird.

Einwirkung von Natrium auf das Diphenylanthracen vom Schmelzp. 214°.

Beim Behandeln mit Natrium trat sofort Dunkelblaufärbung auf, die aber bald in ein braunes Violett, dann ein schmutziges Gelbbraun überging. Reaktionsdauer 3 Tage.

9. *Umsetzung mit Alkohol.* Mit Alkohol entstand eine farblose, fluorescierende Lösung. Beim Abdunsten hinterblieben kleine Quadern, die aus Amylalkohol ein Gemisch von Nadeln und gedrungenen Krystallen gaben, genau wie es bei der Hydrolyse des Natrium-Additionsproduktes an Diphenylanthracen entsteht (s. S. 154). Die erhaltene fluorescierende Substanz wurde sowohl durch die Analyse, zu der sie 2 Stunden in

Digitized by Google

der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurde, als auch durch die Einwirkung von Brom als *9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-anthracen* erkannt.

0,1184 g, 4,860 mg Subst.: 0,4050 g, 16,625 mg CO_2 und 0,0698 g, 2,67 mg H_2O.

$C_{26}H_{20}$	Ber.	C 94,0		H 6,0	
	Gef.	„ 93,3,	93,3	„ 6,6,	6,2.

Einwirkung von Brom: 0,2 g Didydroverbindung wurden mit 0,5 ccm trockenem Brom übergossen und nach Zusatz von 5 ccm Chloroform 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Am anderen Tage wurde der erhaltene Ausfall abgesaugt, mit Benzol gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Es wurden die bei den Diphenyldihydroanthracenen (S. 156) beschriebenen typischen Krystalle erhalten.

10. *Umsetzung mit Quecksilber.* Das aus 250 mg Kohlenwasserstoff durch achttägiges Schütteln erhaltene Additionsprodukt wurde nach dem Dekantieren vom überschüssigen Natrium neuerdings mit 100 g Quecksilber geschüttelt und die so erhaltene gelbrote Lösung mit Kohlendioxyd zu Ende entfärbt. Dabei wurde die Flüssigkeit farblos, und die charakteristische intensive Fluorescenz trat wieder auf. Der Ätherrückstand war fest und schmolz bereits in rohem Zustand bei 209—211°. (Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial 210—212°.) Auch beim langsamen Eindunsten seiner Essigesterlösung konnten die charakteristischen Oktaeder des bei 247° schmelzenden Isomeren nicht beobachtet werden.

11. *Umsetzung mit Kohlendioxyd.* Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd und darauffolgenden Aufarbeitung wurde die β-Form der 9,10-Dihydro-9,10-diphenyl-anthracen-9,10-dicarbonsäure (Schmelzp. 273°) erhalten und zur Kontrolle in die α-Säure übergeführt.

Einwirkung von Lithium auf das Diphenylanthracen vom Schmelzp. 214°.

Mit Lithium reagierte die ätherische Lösung bzw. Suspension des Kohlenwasserstoffs stets erst im Verlaufe von etwa 12 Stunden und lieferte ein ätherlösliches, braunviolettes alkaliorganisches Produkt, das im Gegensatz zur Natriumverbindung diese Farbe auch bei 8tägigem Schütteln nicht mehr änderte.

Digitized by Google

12. *Umsetzung mit Quecksilber.* Das aus 0,5 g Kohlenwasserstoff erhaltene Additionsprodukt wurde mit 100 g Quecksilber behandelt. Verlauf und Resultat des Versuches waren identisch mit denen des Versuchs 10.

13. *Umsetzung mit Kohlendioxyd.* Der beim Einleiten von Kohlendioxyd erhaltene Niederschlag wurde in Wasser gelöst, in dem er sich als ebenso schwer löslich erwies wie das Lithiumsalz der (durch Lithiumaddition an das bei 247° schmelzende Diphenylanthracen erhaltenen) γ-Säure. Dementsprechend wurden in diesem Falle bei der üblichen Aufarbeitung die rechtwinkligen, bei 282° unter Zersetzung schmelzenden Prismen der γ-Säure erhalten.

14. *Einwirkung von Quecksilber auf das Natrium-Additionsprodukt des Diphenylanthracens vom Schmelzp. 247°.* Das Additionsprodukt aus 3 g Kohlenwasserstoff wurde nach dem Dekantieren vom überschüssigen Natrium mit 100 g Quecksilber geschüttelt. Nach einigen Stunden wurde die eingetretene Entfärbung mit Kohlendioxyd zu Ende geführt und die erhaltene, völlig farblose, intensiv fluorescierende Lösung eingedampft. Der fast farblose Rückstand wurde aus Essigester umkrystallisiert. Wir erhielten so farblose Oktaeder, die für sich und im Gemisch mit dem gelben Ausgangsmaterial bei 247° schmolzen. Beim Versuch, sie aus Eisessig umzukrystallisieren, wurde ein gelbes Präparat erhalten; ebenso färbten sich die Krystalle an der Luft sehr schnell gelb.

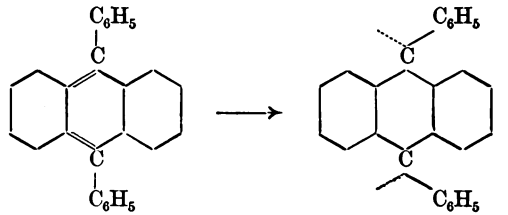
15. Radikaldissoziation der Isomeren.

Das farblose Präparat des hochschmelzenden Kohlenwasserstoffs ebenso wie das neue Isomere — das sich übrigens auch bei langem Aufbewahren nicht einmal spurenweise gelb färbt — besitzt in hohem Maße die Fähigkeit, in siedendem Benzoesäureester eine gelbe Lösung zu geben, deren Farbe beim Erkalten verschwindet, um mit dem Wiedererhitzen wiederzukehren.[1]) Es findet fraglos eine Radikaldissoziation

[1]) Für das Isomere vom Schmelzp. 247° ist diese Eigenschaft bereits vor kurzem von Ingold u. Marshall, Soc. **129**, 3080 (1926), sowie von Barnett, Cook u. Wiltshire, Soc. **131**, 1724 (1927) beobachtet worden.

Digitized by Google

statt, d. h. ein Übergang im Sinne der Formel



Bereits vor 15 Jahren hat der eine von uns[1]) darauf hingewiesen, daß man das Diphenylanthracen zwanglos als ein hexaarylsubstituiertes Äthan auffassen könne und demgemäß von ihm Radikaldissoziation zu erwarten sei. Diese Voraussage hat sich jetzt bestätigt; daß die damals angestellten Versuche negativ verliefen, war dadurch bedingt, daß die gelbe „Eigenfarbe" des damals allein bekannten Diphenylanthracens vom Schmelzp. 247° den Vorgang der Radikaldissoziation verdeckte.

16. *9-Phenyl-10-tolyl-10-oxy-9,10-dihydroanthracen.*

Zu der aus 2,4 g Magnesium und 12,2 ccm o-Bromtoluol gewonnenen Grignardlösung wurden nach einstündigem Kochen unter Eiskühlung 5,4 g fein gepulvertes Phenylanthron gesetzt, das sich unter Zischen zu einer blaugrün-dichroitischen Flüssigkeit löste. Diese wurde 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann in ein Gemisch von Eis und Salmiak eingegossen. Beim Stehen über Nacht verdunstete der Äther. Der ausgefallene farblose Körper wurde scharf abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Prächtige, wollige Nadeln vom Schmelzp. 201° (unter Dunkelfärbung). Ausbeute 6 g. Das Carbinol wurde von Schwefelsäure tiefgrün angefärbt, löste sich aber (beim Stehen) zu einer ganz blaßgrünen Flüssigkeit, die beim Erhitzen die vom Diphenylanthracen her bekannte braune Farbe mit violetter Fluorescenz annahm. Nach zweistündigem Trocknen i. V. (Xylol) hatte das Präparat die ihm in lufttrocknem Zustande anhaftende Fluorescenz verloren.

0,0965 g Subst.: 0,3163 g CO_2, 0,0543 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 89,5	H 6,1
	Gef.	„ 89,4	„ 6,3.

[1]) Schlenk, A. 394, 193 (1912).

Digitized by Google

17. *Darstellung des isomeren 9-Phenyl-10-o-tolyl-anthracens* (II, S. 170).

1,6 g des vorstehend beschriebenen Carbinols wurden in 22 ccm Xylol mit 0,5 g Kaliumschnitzeln und 6,6 ccm tert. Butylchlorid in der üblichen Weise behandelt. Nach zweitägigem Stehen hatte sich nur Kaliumchlorid in Form einer Gallerte ausgeschieden, die auf Zusatz von Wasser in Lösung ging. Die Xylolschicht wurde mit viel Alkohol verdünnt und über Nacht bei 0° stehengelassen. Dabei fielen 0,8 g eines völlig farblosen, gut krystallisierten Niederschlages aus, der abgesaugt und aus wenig Amylalkohol umkrystallisiert wurde. Durchsichtige, schräg abgeschnittene, farblose Tafeln, die bei 172—173° zu einer schwach trüben, hellgelblichen, fluorescierenden Flüssigkeit schmolzen und in siedendem Benzoesäureäthylester eine reversible Gelbfärbung zeigten. Sie wurden zur Analyse 2 Stunden i. V. (Toluol) getrocknet.

0,1024 g Subst.: 0,3529 g CO_2, 0,0549 g H_2O.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 94,0	„ 6,0.

18. *Versuche mit dem 9,10-Dihydro-9-phenyl-10-methyl-10-oxy-anthracen.*

Zu der aus 2,4 g Magnesium und 7 ccm Jodmethyl bereiteten Grignardlösung wurden unter Eiskühlung 5,4 g fein gepulvertes Phenylanthron gesetzt, die sich unter Bildung einer grün fluorescierenden Flüssigkeit lösten. Die Reaktionsmasse wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann in ein Eis-Salmiakgemisch eingetragen. Beim Stehen über Nacht verdunstete der Äther und hinterließ auf der wäßrigen Flüssigkeit eine rosafarbene Krystalldecke, die durch Absaugen isoliert und nach dem Trocknen auf Ton aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Flimmernde, schräg abgeschnittene, schwach rötliche Prismen, die bei 162° unter Zersetzung schmolzen und zur Analyse 2 Stunden wie üblich (Aceton) getrocknet wurden. Ausbeute 5,4 g der in der Überschrift genannten Verbindung.

0,1115 g Subst.: 0,3606 g CO_2, 0,0605 g H_2O.

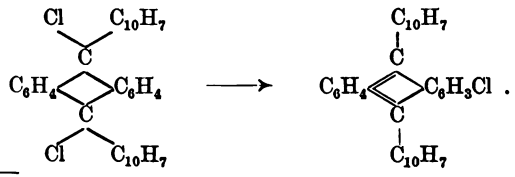
$C_{21}H_{18}O$	Ber.	C 88,1	H 6,3
	Gef.	„ 88,2	„ 6,1.

Digitized by Google

Als 2,2 g Carbinol in 30 ccm Xylol in der üblichen Weise mit 0,5 g Kalium und 10 ccm tert. Butylchlorid behandelt wurden, entstand eine farblose Flüssigkeit. Nach 24 stündigem Stehen wurden geringe Kaliumreste sorgfältig entfernt; sodann wurde die Masse mit Wasserdampf behandelt. Es hinterblieb ein schweres Öl, von dem die überstehende wäßrige Flüssigkeit abgegossen wurde und das nach einigem Stehen krystallin erstarrte. Das Produkt wurde mit Eisessig verrieben, abgesaugt und aus wenig Propylalkohol umkrystallisiert. Aus der violett fluoreszierenden Lösung schieden sich beim Erkalten prächtige Blättchen ab, die bei 116° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem bereits bekannten *9-Methyl-10-phenyl-anthracen* (III, S. 170). Das Vergleichspräparat stellten wir uns her, indem 1 g Carbinol mit 5 ccm Eisessig und einigen Tropfen konz. Salzsäure 3 Stunden gekocht und die beim Erkalten ausfallende Krystallmasse aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde.

Anhang: Synthesen der möglichen Monomethylderivate des 9,10-Diphenyl-anthracens.

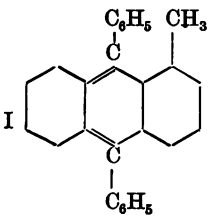
Nach unseren ersten mit Kalium und Jodmethyl ausgeführten Versuchen am 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-9-oxyanthracen, als wir noch nicht wußten, daß andere Alkylhalogenide zum gleichen Reaktionsprodukte führen, waren wir der Ansicht, daß in dem neuen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 214° ein — allerdings in merkwürdiger Reaktion entstandenes — methyliertes Diphenylanthracen vorliege, worüber durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nicht wohl entschieden werden kann. Wir glaubten, in dieser Reaktion ein Analogon zu der von Guyot und Staehling[1]) beobachteten Bildung eines kernchlorierten Dinaphtylanthracens beim Erhitzen von 9,10-Dichlor-9,10-di-α-naphtyl-9,10-dihydroanthracen zu haben



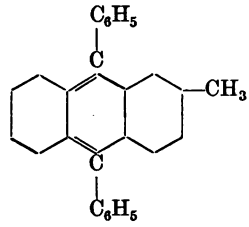
[1]) Bl. [3] **33**, 1117 (1905).

Digitized by Google

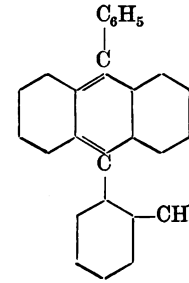
und wurden in dieser Ansicht noch dadurch bestärkt, daß das 2-Methyl-9,10-diphenyl-anthracen[1]) in der Tat denselben Schmelzpunkt besitzt wie unser Körper vom Schmelzp. 214°. Unsere Annahme hat sich jedoch als irrig erwiesen, denn weder war unser Kohlenwasserstoff identisch mit dem 2-Methyl-9,10-diphenyl-anthracen noch mit irgendeinem der in diesem Zusammenhang dargestellten Monomethylderivate des Diphenylanthracens, über deren Synthese jedoch hier kurz berichtet sei:



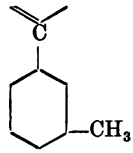
I ,



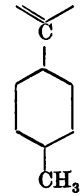
II ,



III ,

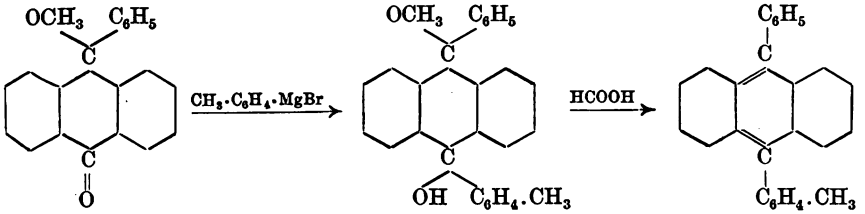


IV ,



V .

Zur Darstellung von I und II wurden die aus den betreffenden Methylanthrachinonen und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Diole reduziert, während für die Kohlenwasserstoffe III und IV der durch folgendes Schema angedeutete, einfache Weg beschritten wurde:



.

Substanz V ist bereits früher von Guyot und Vallette[2]) dargestellt worden und schmilzt bei 192°.

[1]) Guyot u. Staehling, Bl. [3] **33**, 1111 (1905).
[2]) A. ch. [8] **23**, 381 (1911).

Digitized by Google

1-Methyl-9,10-diphenyl-anthracen (I).

1-Methyl-9,10-diphenyl-9,10-di-hydro-9,10-di-oxy-anthracen: Zu der Grignardlösung aus 7,4 g Magnesium und 31,4 ccm Brombenzol wurden 13,4g 1-Methyl-anthrachinon[1]), in warmem Benzol gelöst, zugefügt. Nach dem Aufhören der recht lebhaften Reaktion wurde die grünbraune Lösung 2 Stunden gekocht. Nach der Zersetzung wurde einige Zeit stehen gelassen, das Ausgefallene (A) abgesaugt und der Äther abgedampft (B).

(A). Das Ausgefallene wurde auf Ton getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Büschel spießiger Nadeln vom Schmelzp. 173°, die durch Verbrennung und Mischprobe als Ausgangsmaterial[2]) erkannt wurden. Menge 4 g.

0,0729 g Subst.: 0,2165 g CO_2, 0,0281 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_2$	Ber.	C 81,1	H 4,5
	Gef.	„ 81,0	„ 4,3.

(B). Der schmierige Ätherrückstand gab, mit viel warmem Aceton verrieben, in recht dürftiger Ausbeute Krystalle, die, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen, die für solche Diole charakteristische indigblaue Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure gaben. Auch die Analyse des aus wenig Essigester in kleinen Kryställchen herauskommenden und scharf bei 236° zu einer rotvioletten Flüssigkeit schmelzenden Körpers bewies das Vorliegen des gesuchten Carbinols. Trocknung 2 Stunden i. V. (Wasser).

0,1064 g Subst.: 0,3332 g CO_2, 0,0571 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O_2$	Ber.	C 85,7	H 5,8
	Gef.	„ 85,4	„ 6,0.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurden 0,4 g Carbinol mit 3,2 g Natriumformiat und 8 ccm wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden gekocht. Die nach dem Erkalten abgesaugte feste Substanz färbte Schwefelsäure nicht mehr; sie erwies sich als in Essigester spielend löslich und kam aus Propyl-

[1]) Eine genügende Menge dieses kostbaren Präparats wurde uns von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt. Es schmolz bei 171°.

[2]) Auch J. v. Braun, B. 59, 914 (1926) weist auf die auffallend geringe Reaktionsfähigkeit des 1-Methyl-anthrachinons hin.

Digitized by Google

alkohol in verwachsenen, schönen, gelben Prismen heraus, die bei 194° eine gelbe Schmelze lieferten und 2 Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrocknet wurden.

0,1032 g Subst.: 0,3557 g CO_2, 0,0544 g H_2O.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 94,0	„ 5,9.

2-Methyl-9,10-diphenyl-anthracen (II).

Das notwendige *2-Methyl-anthrachinon* wurde nach der Vorschrift von Elbs[1]) gewonnen, indem 59 g nach Heller und Schülke[2]) leicht zugängliche o-[p-Toluyl]-benzoesäure mit 262 ccm konz. Schwefelsäure behandelt wurden. Die durch Eingießen der Reaktionsmasse in Wasser erhaltene feinpulverige Substanz läßt sich durch Behandeln mit Wasserdampf in eine gut filtrierbare Form überführen und wird nach dem Trocknen aus Essigester umkrystallisiert, der eine beträchtliche Menge Schlamm ungelöst läßt und aus dem man intensiv gelbe[3]) Nadelbüschel des Chinons erhielt, die sich stark reibungselektrisch erwiesen und bei 169° schmolzen.

2-Methyl-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydro-anthracen: 13,4 g 2-Methylanthrachinon wurden in benzolischer Lösung zu einer Grignardlösung aus 7,4 g Magnesium und 31,4 ccm Brombenzol zugefügt; die braungrün-dichroitische Lösung wurde nach dem Aufhören der lebhaften Reaktion 5 Stunden gekocht und über Nacht stehengelassen. Der Ätherrückstand wurde mit Wasserdampf behandelt und die so erhaltene gelbliche Substanz auf Ton getrocknet. Sie gab die indigblaue Schwefelsäurereaktion, krystallisierte aber recht unfreudig. Aus Aceton erhielt man sie in sehr geringer Menge in Form farbloser, blinkender Oktaeder. Ökonomischer benutzte man Tetrachlorkohlenstoff. 9,5 g vom Schmelzp. 238°.[4])

Die Darstellung des Kohlenwasserstoffs erfolgte nach der a. a. O. gegebenen Vorschrift durch Zusetzen von 4 g grob

---

[1]) J. pr. [2] **41**, 4 (1890).

[2]) B. **41**, 3632 (1908). Die Säure wird am besten aus Benzol umkrystallisiert.

[3]) Diese Farbe ist sicher auf mangelnde Reinheit zurückzuführen. Die vorhandene Veruneinigung ist wohl auch der Grund der mangelnden Krystallisationsfähigkeit der beschriebenen Derivate; doch ist sie durch die recht rohe Darstellungsmethode bedingt.

[4]) Bl. [3] **33**, 1111 (1905) ist der Schmelzp. 240° angegeben.

Digitized by Google

zerkleinertem „Zink granuliert" zu der siedenden Eisessiglösung von 4,3 g Carbinol und halbstündiges Kochen nach dem Aufhören der Reaktion. Die Masse wurde sich selbst überlassen und der über Nacht entstehende, gelbbraune, undeutlich krystalline Ausfall mit heißem Wasser von Zinkverbindungen befreit und getrocknet. Aus Essigester gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 214°, deren Mischprobe mit dem Diphenylanthracen vom Schmelzp. 214° bei 180—185° schmolz.

9-Phenyl-10-o-tolyl-anthracen (III).

9-Phenyl-10-o-tolyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-di-hydro-anthracen: 15 g Phenylmethoxyanthron (Darstellung S. 150) wurden zu der aus 2,5 g Magnesium und 13 ccm o-Bromtoluol bereiteten Grignardlösung feinstgepulvert zugesetzt, wobei sich unter heftiger Reaktion alles löste. Bei dem anschließenden zweistündigen Kochen der braungelben, mit hellgrüner Fluorescenz ablaufenden Lösung schied sich allmählich ein pulveriger Niederschlag aus. Nach dem Zersetzen entstand zuerst eine klare Lösung, aus der sich jedoch bald eine reichliche Krystallisation abschied, die nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol farblos erhalten wurde und die (schwach grünstichig) blaue Schwefelsäurereaktion gab. Eine weitere Menge desselben Körpers erhielten wir beim Aufnehmen des schmierigen Ätherrückstandes in wenig warmem Aceton, Einstellen in Eis und Reiben. Es wurden 15 g erhalten, die aus Benzin in feinen Nädelchen herauskamen, lufttrocken fluorescierten, nicht aber, nachdem sie zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrocknet waren[1]), worauf sie bei 168° schmolzen.

0,1284 g Subst.: 0,4022 g CO_2, 0,0737 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$	Ber.	C 85l7	H 6,1
	Gef.	„ 85,4	„ 6,4.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurden 2,8 g der vorstehend beschriebenen Verbindung mit 23 g Natriumformiat und 84 ccm wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden gekocht, wobei die Lösung zuerst dunkel orangefarben, dann schwach

[1]) Überhaupt macht man die Beobachtung, daß oft geringe Spuren Lösungsmittel genügen, um auch einer festen Substanz Fluorescenzvermögen zu verleihen.

Digitized by Google

gelblich wurde. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Methylalkohol, Wasser und wieder Methylalkohol gewaschen. Die Schwefelsäure nicht mehr färbende Substanz wurde aus Essigester in schwach gelblichen, prächtig schimmernden Stäbchen und gestreckten Täfelchen erhalten, die bei 257—258° unter Dunkelfärbung schmolzen. Ausbeute quantitativ. Trocknung 2 Stunden i. V. (Xylol).

0,0816 g Subst.: 0,2815 g CO_2, 0,0423 g H_2O.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 94,1	„ 5,8.

9-Phenyl-10-m-tolyl-anthracen (IV).

9-Phenyl-10-m-tolyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-dihydroanthracen: Die Umsetzung von 1,3 g Magnesium und 6,5 ccm m-Bromtoluol verlief unter geringer Wärmeentwicklung und daher nur langsam. Nach dreistündigem Kochen wurden zu der Grignardlösung 7,5 g gepulvertes Phenylmethoxyanthron zugegeben. Nach dem Aufhören der lebhaften Reaktion wurde die braungrüne Masse 2 Stunden gekocht und über Nacht stehen gelassen. Beim Zersetzen schied sich eine geringe Menge (0,6 g) fester Substanz ab, während die Hauptmenge (5,4 g) des Reaktionsproduktes beim Verreiben des braunen, schnell krystallisierenden Ätherrückstandes mit Methylalkohol erhalten wurde. Aus Aceton Krystalle vom Schmelzp. 209—210°; unlöslich in Benzin, leicht löslich in Essigester, Propylalkohol und Benzol. Trocknung 2 Stunden i. V. (Xylol).

0,1317 g Subst.: 0,4124 g CO_2, 0,0741 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$	Ber.	C 85,7	H 6,1
	Gef.	„ 85,4	„ 6,3.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurden 2 g der eben beschriebenen Verbindung mit 16 g Natriumformiat und 40 ccm wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden gekocht. Das dabei ausgeschiedene gelbliche Öl wurde über Nacht fest. Nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol und Wasser wurde die Substanz aus Amylalkohol umkrystallisiert. Flimmernde Stäbe vom Schmelzp. 182—183°, die zur Analyse 2 Stunden i. V. (Xylol) getrocknet wurden.

0,1061 g Subst.: 0,3649 g CO_2, 0,0569 g H_2O.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 93,8	„ 6,0.

Digitized by Google

B. Stereoisomere Fluorenderivate.

a) Die zwei stereoisomeren Fluoren-9-carbonsäuren, 9-Benzhydryl-fluorene und 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäuren.

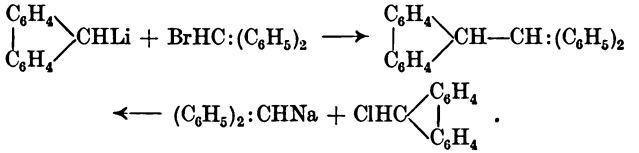
Erfolgreiche Beobachtungen in bezug auf die Frage der Existenz von Ringneigung bei Fluorenderivaten haben wir, wie in unserer zusammenfassenden Darstellung bereits erwähnt ist, zunächst am Gegenstand der Fluoren-9-carbonsäure, des 9-Benzhydryl-fluorens und der 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure machen können. Was das erstgenannte Objekt betrifft, so fanden wir, daß die Umsetzung von Fluoren-natrium wie auch von Fluoren-lithium (Versuch 1) unter den bei unserer Arbeitsmethode eingehaltenen allgemeinen Arbeitsbedingungen zu einer Fluoren-carbonsäure führt, welche keinesfalls identisch ist mit der 9-Fluoren-carbonsäure, die nach der Methode von Weißgerber[1]) aus der Fluoren–Natriumamidschmelze gewonnen wird. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich charakteristisch in der Krystallform. Die neue Säure — wir wollen sie die β-Säure nennen und der bisher bekannten die Bezeichnung α-Fluoren-9-carbonsäure zuerteilen — krystallisiert nämlich aus Benzol, in welchem sie zum Unterschied von der α-Säure sehr wenig löslich ist, und ebenso aus Propylalkohol, der sich zum Umkrystallisieren besser eignet, in langen, glitzernden Nadeln, die bei 232° ohne merkliche Zersetzung schmelzen (Versuch 2). Die schon bekannte α-Säure ist in Benzol dagegen erheblich leichter löslich und krystallisiert daraus und gleichfalls aus Propylalkohol in kleinen Tafeln, die bei 222° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Als charakteristische Eigenschaft der α-Säure ist bekannt[2]), daß die alkalische wäßrige Lösung der Verbindung beim Erhitzen auf dem Wasserbad unter Zersetzung des Moleküls Fluoren abscheidet. Dasselbe Verhalten haben wir auch bei der neuen Fluoren-9-carbonsäure festgestellt, ein Umstand, welcher den an sich kaum plausiblen Gedanken, es handele sich bei unserer Isomerie um Ortsisomerie, erledigt. Auch bei diesen Säuren

[1]) B. **41**, 2913 (1908).
[2]) Wislicenus u. Ruthing, B. **46**, 2770 (1913).

Digitized by Google

ist der Vorgang der Esterifizierung ein Anlaß zur Isomerisation. Denn die beiden Säuren führten zum Ester einer gleichen Säure (Versuche 3—5).

Wie schon das skizzierte Ergebnis unserer Versuche bezüglich der Fluoren-9-carbonsäure zeigt, führt in der Fluorenreihe der beim Suchen nach Isomeren in der Anthracenreihe mit so gutem Erfolg begangene Weg der Anwendung von Lithium einerseits und Natrium andererseits nicht zum Ziele. Offenbar treten im Fluoren beide Alkalimetalle räumlich an dieselbe Stelle, was eigentlich zu erwarten ist, da hier kein zweites Alkaliatom im Molekül vorhanden ist und wir (im Kapitel 2 dieser Abhandlung) das sterisch verschiedene Verhalten von Natrium und Lithium bei der Addition an Doppelbindungen auf die Wechselwirkung der beiden eintretenden Alkaliatome im Molekül zurückgeführt haben. Hingegen scheint zwischen der räumlichen Stellung von Halogen und von Alkali ein Unterschied zu bestehen; denn nach unserem Befund führt die Einwirkung von Diphenylbrommethan auf Fluoren-alkali überwiegend zu einem 9-Benzhydryl-fluoren (Versuch 6 und 7), welches stereoisomer ist zur gleichen, aber aus Diphenylmethylnatrium und 9-Chlorfluoren erhältlichen Verbindung (Versuch 8).

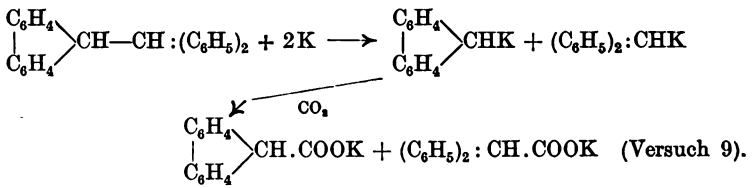


Das auf dem ersteren Weg von uns erhaltene Benzhydryl-fluoren (Schmelzp. 217°) ist bereits bekannt. Seine Konstitution steht eindeutig fest auf Grund der von Kaufmann[1]) eingeschlagenen Synthese: Reduktion des Diphenyl-dibenzofulvens mittels Natriumamalgam und Amylalkohol.

Für die neue Form (Schmelzp. 187°) haben wir den Konstitutionsbeweis dadurch erbracht, daß wir die Verbindung mittels Kalium spalteten und durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Spaltstücke Fluoren-9-carbonsäure und Diphenylessigsäure erhielten:

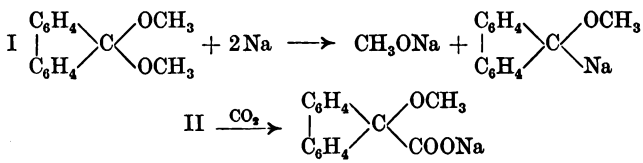
[1]) B. 29, 75 (1896). Vgl. Klinger u. Lonnes, B. 29, 739 (1896).

Digitized by Google



Die beiden Benzhydrylfluorene sind verschieden in der Farbe der Kathodenluminescenz; das vom Schmelzp. 217° leuchtet sehr schön hellblau mit anfänglich grünem, dann dunkelblauem Nachleuchten, während das Isomere vom Schmelzp. 187° ein tiefblaues Licht mit ebensolchem langem Nachleuchten zeigt.

Klinger[1]) hat aus 9-Chlor-fluoren-9-carbonsäure eine 9-Methoxy-fluoren-9-carbonsäure dargestellt, die bei 182° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz und nur die Konstitution II besitzen konnte. Das räumliche Isomere dazu erhält man nach unseren Beobachtungen, wenn man auf Fluorenon-dimethyl-acetal (I) Natrium und dann Kohlendioxyd einwirken läßt (Versuch 10b):

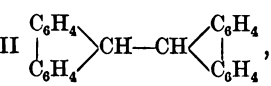
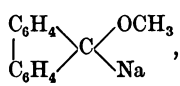
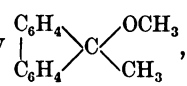


Diese zweite Methoxy-carbonsäure schmilzt bei 172° ohne merkliche Gasentwicklung. Der Ester, den unsere Verbindung mit Diazomethan (Versuch 10c) liefert, zeigt denselben Schmelzp. 124°, wie der Klingersche Ester und ist demnach wohl mit ihm identisch. Seine alkalische Verseifung führt glatt zu der Klingerschen Säure (Versuch 10d). Wir fanden für sie den scharfen Zersetzungsp. 192°. Auf diesem indirekten Wege ist also eine leichte Umwandlung des neuen Isomeren in die schon bekannte Säure möglich. Die beiden Isomeren gaben bei der Bestrahlung mit Kathodenlicht ebenso wie die drei Diphenyl-dihydro-anthracen-dicarbonsäuren (S. 148) dieselbe schwach bläuliche Lichterscheinung mit deutlichem gelbem Nachleuchten.

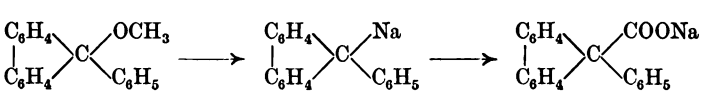
[1]) A. 390, 372 (1912).

Digitized by Google

Wenn auch die oben beschriebenen Versuche mit Bestimmtheit die Existenz raumisomerer 9-Fluoren-derivate feststellen ließen, so lassen andere von uns auf diesem Gebiet gemachte Beobachtungen erkennen, daß die Bildung von jeweils einer möglichen Form doch häufig begünstigt ist oder daß Umwandlung der einen Form in die stereoisomere sich sehr leicht vollziehen kann. Denn in den folgenden Fällen blieb die Bildung erwarteter Isomerer aus: Wir konnten auf keinem Wege ein theoretisch zu erwartendes neues *Di-biphenylen-äthan* (III) gewinnen, weder wenn wir Fluoren-lithium mit 9-Chlor-fluoren kondensierten, noch wenn wir Jod auf Fluoren-lithium zur Einwirkung brachten (Versuch 11). Ferner führte die Einwirkung von Jodmethyl auf *9-Methoxy-fluoren-9-natrium* (IV) nur zu dem von Wieland[1]) aus 9-Chlor-9-methyl-fluoren und Natriummethylat

III  , IV  , V  ,

erhaltenen *9-Methyl-9-methoxy-fluoren* (V) (Versuch 10 f). Negativ verlief auch der Versuch zwei isomere 9-Phenyl-fluoren-9-carbonsäuren zu fassen (Versuch 12). Die aus 9-Phenyl-9-methoxy-fluoren durch Ersatz des Methoxyls mittels Natrium erhältliche alkaliorganische Verbindung geht beim Behandeln mit Kohlendioxyd in das Alkalisalz der gesuchten Carbonsäure



über, aus dem sich durch rasches Ansäuern seiner wäßrigen Lösung die freie Säure gewinnen läßt. Der Versuch der Umlagerung durch Erwärmen der Salzlösung, wie er von uns in der Anthracenreihe mehrfach mit gutem Erfolg ausgeführt worden ist, scheiterte in diesem Falle daran, daß das carbonsaure Salz unter Abspaltung der Carboxylgruppe in kürzester Zeit zu 9-Phenyl-fluoren wurde.

---

[1]) Wieland u. Krause, A. **443**, 136 (1925).

Digitized by Google

Versuche.

1. Darstellung von Fluoren-lithium und Fluoren-natrium. (Mitbearbeitet von *Wilhelm Stoffers.*)

Wir wollten zunächst vom Fluorenol-methyläther aus durch Ätherspaltung nach Ziegler und Thielmann[1]) zum Fluoren-natrium kommen, jedoch gelang es uns nicht, den genannten Äther zu synthetisieren. Fluorenol, durch Reduktion von Fluorenon mit Aluminiumamalgam nach Montagne[2]) gewonnen (aus Alkohol-Benzin, Schmelzp. 153°, Ausbeute 60 Proc. des angewandten Ketons), ließ sich nicht, wie es das Benzhydrol glatt tut, verätherm, als 12 g Fluorenol in 70 ccm Methylalkohol unter Zusatz von 4 ccm konz. Salzsäure 4 Stunden gekocht wurden. Andererseits erhält man aus Fluorenol im wesentlichen 9-Chlor-fluoren, wenn man eine methylalkoholische Lösung von Fluorenol mit Chlorwasserstoff sättigt und stehen läßt.

a) 10 g Quecksilberdiäthyl[3]) werden nach der Vorschrift von Schlenk und Holtz[4]) in Lithiumäthyl übergeführt. Nach dem Abdekantieren der warmen Lösung vom überschüssigen Lithium werden 10 g Fluoren zugesetzt. Dann wird die Stickstoffröhre mit Quecksilberverschluß am seit-

[1]) B. 56, 1740 (1923). [2]) R. 38, 119 (1919).

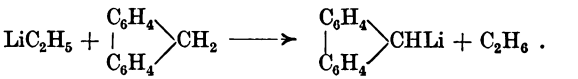
[3]) Bei der Darstellung des Quecksilberdiäthyls aus Äthylmagnesiumbromid und Quecksilberchlorid nach Marvel und Gould, Am. Soc. 44, 155 (1922) empfiehlt es sich, mit der durch Glaswolle filtrierten Grignardlösung aus 35 g Magnesium und 90 ccm Bromäthyl 95 g gepulvertes Quecksilberchlorid im Soxhlet zu extrahieren. Man vermeidet so das lästige Auftreten harter Klumpen und steigert, wenn man vom Beginn des Extrahierens an 60 Stunden kocht, die Ausbeute mühelos auf 78 g = 86 Proc. d. Th. (a. a. O. sind 60—63 Proc. angegeben). $Kp._{12}$ 61°. Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Zersetzung (mit verdünnter Essigsäure) und der Aufarbeitung außerordentliche Vorsicht am Platze ist, da das Quecksilberdiäthyl sehr unangenehme Giftwirkungen besitzt. Man bewahrt es in einer braunen Flasche auf, um die schnell eintretende Zersetzung und Quecksilberabscheidung im Licht hintan zu halten.

Zu bemerken ist, daß die beschriebene Methode zur Darstellung von quecksilberorganischen Verbindungen auch in anderen Fällen die zweckmäßigste ist. Vgl. Houben-Weyl, Bd. 4, S. 927.

[4]) B. 50, 262 (1917).

Digitized by Google

lichen Ansatz 2 Tage bei 70° gehalten. Dabei fällt das Fluorenlithium in Form von an der Wand haftenden, orangefarbenen Krystallkrusten zum größten Teil aus. Reaktionsgleichung:



b) Aus 3,6 g Triphenylchlormethan und 150 g 1-proc. Natriumamalgam wird in der üblichen Weise[1]) Triphenylmethylnatrium hergestellt und zu der filtrierten Lösung Fluoren (2,2 g) gegeben. Die Flüssigkeit wird sofort eigelb. Zur Vervollständigung der Reaktion überläßt man sie noch 12 Stunden sich selbst. Das neue natriumorganische Produkt bleibt fast völlig in Lösung.

2. *Über die β-Fluoren-9-carbonsäure.*

Die nach den beschriebenen Vorschriften erhaltenen Fluoren-alkaliverbindungen wurden unter Kühlung mit Kältemischung mit trocknem Kohlendioxyd umgesetzt, im Falle des Fluoren-lithiums zweckmäßig nach Ablösen der an der Wand haftenden Krusten mit Hilfe eines schwach gebogenen Glasstabs. Sodann wurde der Niederschlag durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht, das Wasser durch Daraufblasen von Luft von gelöstem Äther befreit und die Lösung angesäuert. Aus Benzol oder vorteilhafter aus Propylalkohol wurden die langen, glitzernden Nadeln der neuen Säure erhalten, die bei 232° ohne Zersetzung schmolzen und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurden.

0,1751 g Subst.: 0,5104 g CO_2, 0,0733 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_2$	Ber.	C 80,0	H 4,8
	Gef.	„ 79,5	„ 4,7.

3. *Veresterung der α-Fluoren-9-carbonsäure.*

Die α-Säure war ein Präparat der „Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H." in Duisburg-Meiderich. Sie wurde beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Propylalkohol in kleinen, tafeligen Krystallen erhalten, die bei 222° unter lebhafter Zersetzung schmolzen.

[1]) Schlenk u. Ochs, B. 49, 608 (1916).

Digitized by Google

2 g dieser Säure wurden in Äther suspendiert und mit der aus 5 ccm Nitrosomethylurethan gewonnenen ätherischen Lösung von Diazomethan langsam versetzt, wobei sofort Lösung eintrat. Die Flüssigkeit wurde über Nacht stehengelassen und am anderen Tage eingeengt. Es hinterblieb ein braunes Öl, das in wenig Äther gelöst wurde. Die Lösung wurde unter dauerndem Kratzen einige Zeit in Eis gehalten, wobei sich in geringer Menge ein farbloser, krystalliner Körper ausschied. (Er wird weiter unten ausführlich besprochen.) Das Filtrat wurde nach dem Verjagen des Äthers einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 14 mm und 193° (Badtemperatur 210°) ging ein gelblich-braunes, zähes Öl über, das nach zweitägigem Stehen plötzlich zu prismatischen Nadeln erstarrte. Die Masse wurde mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Derbe, oft gekreuzte Stäbe vom Schmelzp. 63°, die den gesuchten Ester darstellten, und zur Analyse im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur getrocknet wurden.

0,1153 g Subst.: 0,3402 g CO_2, 0,0535 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_2$	Ber.	C 80,3	H 5,3
	Gef.	„ 80,4	„ 5,2.

4. *Veresterung der β-Fluoren-9-carbonsäure.*

Die Reaktion verlief genau in der für die Veresterung der α-Säure beschriebenen Weise. Nur war die Ausbeute an dem krystallinen Nebenprodukt in diesem Falle beträchtlich größer. Der Ester vom Schmelzp. 63° wurde gleichfalls isoliert; jedoch wurde er statt durch eine Vakuumdestillation durch Impfen zur Krystallisation gebracht.

5. *Das krystalline Nebenprodukt der Veresterungsversuche.*

Dieses Produkt (s. oben) wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Propylalkohol rein in äußerst charakteristischen Krystallen erhalten: kreuzweis durcheinander gewachsene Ellipsoide vom Schmelzp. 234°. Daß wir nicht etwa β-Säure in Händen hatten, konnten wir einerseits durch die Mischprobe erweisen, die eine deutliche Depression ergab,

Digitized by Google

andererseits durch die Beobachtung, daß unsere Substanz mit Methylalkohol angefeuchtetes blaues Lackmuspapier nicht rötete.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrockneten Körpers zeigten, daß der *Dimethylester* der *Dibiphenylen-bernsteinsäure*[1]) vorlag.

4,770 mg Subst.: 14,070 mg CO_2, 2,10 mg H_2O.

$C_{30}H_{22}O_4$	Ber.	C 80,7	H 4,9
	Gef.	„ 80,4	„ 4,9.

0,0147 g Substanz verursachten im 0,1502 g Campher eine Depression von 9,3°. $C_{30}H_{22}O_4$. Ber. 446. Gef. 421.

Der Ester erwies sich ganz abnorm schwer verseifbar. Als bei der Methoxylbestimmung eine Stunde lang mit Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) unter starkem Phenolzusatz erhitzt wurde, konnten erst 8,99 Proc. OCH_3 statt der berechneten 13,9 Proc. aufgefunden werden.[2])

Zum Vergleich wurden 850 mg der durch Alkaliaddition an Di-biphenylen-äthen erhaltenen (und S. 63 beschriebenen) Di-biphenylen-bernsteinsäure mit Diazomethan (aus 5 ccm Nitrosomethylurethan) verestert. Sehr bald schied sich in reichlicher Menge ein krystalliner Niederschlag ab, der ebenso wie der mit ihm identische feste Ätherrückstand aus Amylalkohol umkrystallisiert wurde. Krystallform und Schmelzpunkt des so erhaltenen Esters erwiesen ebenso wie die Mischprobe die Identität mit dem oben beschriebenen Körper.

Erwähnt sei noch eine Eigenschaft der Substanz, die uns auch den ersten Fingerzeig zur Konstitutionsaufklärung gab: Sie dissoziiert in siedendem Naphtalin in Radikale, wie am Auftreten einer prachtvoll rotvioletten Farbe erkennbar ist, die beim Erkalten verschwindet, um beim Wiedererhitzen wiederzukehren.[3])

---

[1]) Die Verbindung ist bereits von Stollé und Wolf, B. 46, 2251 (1913) beschrieben worden.

[2]) Vgl. Anm. 1 auf S. 63.

[3]) Dieselbe Erscheinung wurde erst kürzlich von Conant und Garvey, Am. Soc. 49, 2080 (1927) beim analogen Derivat des Dixanthyls beobachtet. Vgl. auch Löwenbein und Mitarbeiter, B. 57, 2040 (1924); B. 58, 601, 2643 (1925).

Digitized by Google

Es gelang uns schließlich, die zu der Bildung dieses Dibiphenylen-äthan-derivats inverse Reaktion durchzuführen. Als wir nämlich die Di-biphenylen-bernsteinsäure in Methylalkohol lösten, dem wir eine geringe Menge (2 Proc.) konz. Schwefelsäure zugesetzt hatten und die Lösung 8 Tage stehen ließen, erhielten wir beim Aufarbeiten den Diphenylenessigsäure-methylester vom Schmelzp. 63°.

Beide Reaktionsverläufe erscheinen gleich undurchsichtig. Wenn auch Reduktionswirkungen von Alkoholen längst bekannt sind — zu erinnern wäre z. B. an die Reduktion mancher Triarylcarbinole zu Triarylmethanen mittels säurehaltigen Alkoholen —, so steht doch eine solche Sprengung einer Kohlenstoff–Kohlenstoffbindung wohl einzig da, und vollends ist die vielleicht unter der katalytischen Einwirkung des Diazomethans sich vollziehende Oxydation der Diphenylenessigsäure zur Dibiphenylenbernsteinsäure anormal.[1])

6. *Einwirkung von Diphenylbrommethan auf Fluorenlithium: 9-Benzhydrylfluoren vom Schmelzp. 217°.*
(Bearbeitet von *Wilhelm Stoffers.*)

Ausgehend von 6 g Quecksilberdiäthyl wurde Fluorenlithium in der schon beschriebenen Weise dargestellt (150 ccm Benzol). Zu dem erhaltenen Produkt wurde in wenig Benzol gelöstes Diphenylbrommethan[2]) (9 g) gefügt und die Reaktionsmasse im zugeschmolzenen Stickstoffrohr einige Stunden geschüttelt. Dabei schied sich außer Lithiumbromid ein Teil des Reaktionsproduktes aus. Es wurde, nachdem das Lithiumbromid mit Wasser entfernt worden war, abfiltriert. Nach dem Krystallisieren aus Benzol, sodann aus Essigester schmolzen

---

[1]) Nach Stollé und Wolf, B. 46, 2251 (1913) entsteht auch bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Diphenylenessigsäure neben dem Chlorid dieser Säure das Dibiphenylenbernsteinsäure-dichlorid.

[2]) Es empfiehlt sich, das Diphenylbrommethan, das aus Diphenylmethan und etwas überschüssigem Brom bei 150° gewonnen wird, durch Vakuumdestillation ($Kp._{26}$ 193°) und Abpressen auf Ton zu reinigen. Die übliche [Vanino, Präparative Chemie, Bd. 2, S. 380 (1914)] Reinigungsmethode durch Ausfrieren aus Petroläther bei — 20° ist äußerst unpraktisch.

Digitized by Google

die erhaltenen feinen Nadeln, in denen fraglos das bereits bekannte 9-Benzhydryl-fluoren vorlag, bei 217°. Sie bilden das Hauptprodukt der Reaktion, denn bei fraktioniertem Einengen und Auskrystallisierenlassen der benzolischen Lösung trat ganz vorwiegend dieser Körper auf; erst in den letzten Fraktionen erschien ein gleichfalls in Nadeln krystallisierender Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 187° (nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol und Essigester) in Mengen von etwa 200 mg, der in Versuch 8 näher beschrieben wird.

7. *Einwirkung von Diphenylbrommethan auf Fluoren-natrium: 9-Benzhydryl-fluoren vom Schmelzp. 217°.*

Bei der Darstellung von Fluoren-natrium aus Triphenylmethylnatrium und überschüssigem Fluoren enthält die Lösung der natriumorganischen Verbindung noch Triphenylmethan und das überschüssige Fluoren. Da diese Kohlenwasserstoffe natürlich eine Reindarstellung anderer durch Umsetzung des Fluoren-natriums mit irgendwelchen Reagenzien synthetisierter Produkte erschweren würden, mußte oft ein Kunstgriff zur Abtrennung der Natrium-verbindung angewendet werden. Im Zusammenhang mit anderen Versuchen, über die demnächst berichtet werden soll, stellten wir nämlich fest, daß das 1,4-Dioxan mit Fluoren-natrium (wie mit vielen metallorganischen Verbindungen) eine ätherunlösliche Additionsverbindung gibt. Wir ließen also in den erwähnten Fällen das auf Zusatz von Dioxan entstehende eigelbe Produkt absitzen, wuschen wiederholt mit dioxanhaltigem Äther und suspendierten es wiederum in trockenem Äther für die weitere Umsetzung.

Auf diese Weise wurde, ausgehend von 5 g Triphenylchlormethan und 2,8 g Fluoren, die Alkaliverbindung dargestellt und zu ihrer ätherischen Suspension Diphenylbrommethan (3,5 g) gegeben. Die Stickstoffröhre wurde zugeschmolzen und über Nacht geschüttelt. Nach dem Durchschütteln mit Wasser blieb die Hauptmenge des Reaktionsproduktes zwischen den Schichten schweben. Sie wurde abgesaugt und aus Benzol und Essigester umkrystallisiert. Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 217°.

Digitized by Google

8. *Einwirkung von 9-Chlorfluoren auf Diphenylmethyl-natrium: Benzhydrylfluoren vom Schmelzp. 187°.*

(Bearbeitet von *Wilhelm Stoffers.*)

Auf Diphenylmethyl-natrium, das durch Schütteln von 4 g Benzhydryl-methyläther mit Natriumpulver (vgl. Bd. 464, S. 18) gewonnen worden war, wurden 3,5 g Chlorfluoren[1]) in ätherischer Lösung einwirken gelassen, wobei lebhafte Reaktion eintrat. Die Aufarbeitung der gelbroten Lösung lieferte ein schmieriges Produkt, das zunächst mit Benzin durchgearbeitet und sodann aus Benzol umkrystallisiert wurde. Nadeln vom Schmelzp. 187°, die identisch waren mit dem in Versuch 6 beschriebenen Nebenprodukt und durch die Analyse als isomeres 9-Benzhydryl-fluoren erwiesen wurden.

0,1153 g Subst. 0,3972 g CO_2, 0,0657 g H_2O.

$C_{26}H_{20}$	Ber.	C 94,0	H 6,0
	Gef.	„ 94,0	„ 6,4.

In diesem Versuch konnte der Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 217° nur in minimaler Menge aus den Mutterlaugen gewonnen werden.

9. *Konstitutionsbeweis für den Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 187°.*

Eine Probe des Kohlenwasserstoffs wurde in ätherischer Lösung 4 Wochen mit Kaliumpulver geschüttelt. Die so erhaltene gelbrote Lösung, aus der sich ein etwas dunklerer Niederschlag abgeschieden hatte, wurde mit Kohlendioxyd umgesetzt.

Sodann wurden die Kaliumsalze in Wasser gelöst; nach kurzem Erwärmen (zur Vertreibung des Äthers) wurde die Flüssigkeit angesäuert und der erhaltene Niederschlag nach dem Absaugen und Trocknen aus wenig Benzol umkrystallisiert. Dem Schmelzp. 219° (unter Gasentwicklung) nach war die Säure mit der α-Form der *Fluoren-9-carbonsäure* identisch, mit der gemischt sie keine Schmelzpunktsdepression gab. Das saure wäßrige Filtrat wurde alkalisch gemacht und auf ein sehr kleines Volumen eingeengt. Als letzteres wiederum angesäuert

[1]) Staudinger, B. 39, 3061 (1906).

Digitized by Google

wurde, schieden sich beim Stehen die charakteristischen Nadeln der *Diphenylessigsäure* ab; sie wurden durch Schmelzpunkt und Mischschmelzp. (142°) identifiziert.

Die ätherische Schicht enthielt außer etwas Diphenylmethan nichts. Das Diphenylmethan verdankt seine Entstehung ohne Zweifel der Tatsache, daß Diphenylmethylkalium ebenso wie die Alkalialkyle und in besonders augenfälliger Weise Benzylnatrium allmählich Äther zersetzt, ein Vorgang, der sich nach folgender Gleichung abspielt:

$$(C_6H_5)_2 : CHK + C_2H_5 . O . C_2H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2 : CH_2 + C_2H_4 + C_2H_5OK .$$

10. *Versuche mit dem Fluorenon-dimethylacetal* (I, S. 190).

a) *Darstellung.*

32 g Fluorenondichlorid[1]) werden in 100 ccm Methylalkohol suspendiert und mit der Auflösung von 6,2 g Natrium in 85 ccm Methylalkohol vermischt. Nach einstündigem Stehen in Eis wird die Masse drei Stunden gekocht, wobei zweckmäßig durch Einstellen von Holzstäbchen in die Flüssigkeit zu starkem Stoßen vorgebeugt wird. Denn aus der bräunlichen Lösung scheidet sich alsbald Natriumchlorid ab. Die siedende Lösung wird filtriert und erkalten gelassen, der schnell sich bildende Krystallbrei abgesaugt und (zur Analyse) aus Benzin umkrystallisiert. Blätterige, viereckige Tafeln vom Schmelzp. 87—88°. Ausbeute: 20 g. Zur Analyse wurde das Acetal zwei Stunden in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) i. V. getrocknet.

0,1011 g Subst.: 0,2947 g CO_2, 0,0569 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$	Ber.	C 79,6	H 6,2
	Gef.	„ 79,5	„ 6,3.

Methoxyfluoren-natrium: Die Einwirkung von Natrium auf das Acetal führte sofort unter Erwärmung zu einem blutroten Produkt, das sich schnell in Form blitzender, roter Prismen abschied. Reaktionsdauer 2 Tage.

b) *Umsetzung des Methoxy-fluoren-natriums mit Kohlendioxyd.*

Die mit Kohlendioxyd in der üblichen Weise — der im Wasser gelöste Äther wurde nur durch Daraufblasen von Luft

[1]) Darstellung nach Schmidt und Wagner, B. 43, 1798 (1910). Es ist vorteilhaft, das ölige Rohprodukt der Umsetzung von Fluorenon und Phosphorpentachlorid in einer Reibschale mit fein gemahlenem Eis durchzuarbeiten, bis letzteres geschmolzen ist, den festen Körper abzusaugen, auf Ton zu trocknen und aus Petroläther (40—60°) umzukrystallisieren. Ausbeute 8 g aus 10 g Fluorenon.

Digitized by Google

vertrieben — erhaltene Säure bildete einen gut krystallisierten Körper, der sich in Benzin wenig, in Alkohol, Propylalkohol und Eisessig leicht löslich erwies. Aus 50-proc. Essigsäure erhielten wir ihn in schönen Stäbchen vom Schmelzpunkt von 172—173°. Die vorliegende 9-Methoxy-fluoren-carbonsäure (II, S. 190) wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,0980 g Subst.: 0,2685 g CO_2, 0,0457 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3$	Ber.	C 74,95	H 5,0
	Gef.	„ 74,7	„ 5,2.

c) *Veresterung.*

2 g der vorstehend beschriebenen Säure wurden mit Diazomethan (aus 5 ccm Nitrosomethylurethan) verestert. Nach Beendigung der Umsetzung wurde der Äther abgedampft und der ölige Rückstand durch Abkühlen mit Eis zum Erstarren gebracht. Aus wenig Methylalkohol schöne, kleine Würfel mit abgestumpften Ecken. Schmelzp. 124°.

Die äußerst heftig verlaufende Umsetzung der natriumorganischen Verbindung (aus 5 g Acetal) mit Chlorkohlensäuremethylester lieferte dieselbe Verbindung.

Sie wurde bereits von Klinger[1]) aus Diphenylen-chloressigsäure-methylester und Silbernitrat in methylalkoholischer Lösung gewonnen. Seine Methoxyfluoren-carbonsäure stellte er durch alkalische Verseifung dieses Esters dar.

d) *Verseifung des Esters.*

Daß in der Tat auf dem Wege der Veresterung und Wiederverseifung eine glatte Umwandlung der neuen Säure in die Klingersche möglich ist, zeigt folgender Versuch: 1,5 g bei 124° schmelzender Ester wurden mit 20 ccm 12-proc. methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Lösung und Niederschlag wurden in viel Wasser eingetragen. Sodann wurde von dem unveränderten Material abfiltriert und die alkalische wäßrige Lösung angesäuert. Der so erhaltene, gut krystallisierte, farblose Niederschlag wurde aus 50-proc. Essigsäure umkrystallisiert. Prachtvolle, blitzende

[1]) A. 390, 372 (1912).

Digitized by Google

Nadeln, die bei 192° unter lebhafter Zersetzung schmolzen. Ihr Gemisch mit der isomeren Säure zersetzte sich unscharf zwischen 175 und 180°.

0,0968 g Subst.: 0,2667 g CO_2, 0,0423 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3$	Ber.	C 75,0	H 5,0
	Gef.	„ 75,1	„ 4,9.

e) *Einwirkung von Lithium auf das Fluorenon-acetal.*

Sie verlief sterisch in derselben Weise wie die mit Natrium. Die ätherische Lösung des Acetals reagierte mit Lithium recht langsam — d. i. neben der Einwirkung von Lithium auf das 9-Phenyl-9-methoxy-fluoren (vgl. S. 203) der einzige Fall, wo Lithium deutlich träger reagiert als Natrium — unter Bildung einer braunroten Lösung bzw. eines braunen, pulverigen Niederschlages. Die nach 8 tägigem Schütteln mit Lithium durch Kohlendioxydeinwirkung erhaltene Säure wurde aus 50-proc. Essigsäure umkrystallisiert, schmolz dann bei 173° und erwies sich durch ihre Eigenschaften wie durch die Mischprobe als identisch mit der oben beschriebenen Säure. Ebenso lieferte die Veresterung mit Diazomethan den beschriebenen Methylester vom Schmelzp. 124°.

f) *Umsetzung des Methoxy-fluoren-natriums mit Jodmethyl.*

Das alkaliorganische Produkt wurde bis zur Entfärbung mit Jodmethyl versetzt. Die erhaltene gelbe Lösung hinterließ ein Öl, das beim Reiben schnell zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese wurde abgesaugt, mit Methylalkohol bis zur Farblosigkeit gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Blätterige Prismen vom Schmelzp. 92—93°. Es lag also offenbar das bereits von Wieland und Krause[1]) beschriebene (Schmelzp. 90°) 9-Methyl-9-methoxy-fluoren vor.

11. *Versuche zur Darstellung eines isomeren Di-biphenylen-äthans* (III, S. 191). (Bearbeitet von *Wilhelm Stoffers.*)

Nachdem es nicht gelang, aus Fluoren-lithium mittels Quecksilber das Metall herauszuholen, eine Erfahrung, die wir auch am Phenyl-fluoren-natrium und Methoxy-fluoren-natrium

[1]) A. **443**, 129 (1925).

Digitized by Google

machten, und die also in der Natur der Fluoren-Alkaliverbindungen begründet zu liegen scheint, versuchten wir durch Umsetzung von Fluoren-lithium mit der berechneten Menge 9-Chlor-fluoren zum Ziele zu gelangen. Jedoch erhielten wir nur das bekannte Di-biphenylen-äthan vom Schmelzp. 240° (in guter Ausbeute). Dasselbe Ergebnis hatte die unter geringer Wärmeentwicklung verlaufende Einwirkung von 10 g Jod in benzolischer Lösung auf Fluoren-lithium, das aus 6 g Fluoren gewonnen worden war. Trotz der Anwendung eines Jodüberschusses war das angewandte Halogen nach mehrstündigem Schütteln verschwunden. Das ausgeschiedene Lithiumjodid wurde durch Schütteln mit Wasser entfernt; aus der benzolischen Lösung hinterblieb ein teeriger, dunkler Rückstand, aus dem wir nur etwa 1 g des bekannten Di-biphenylen-äthans herausarbeiten konnten.

12. *Darstellung der 9-Phenyl-fluoren-9-carbonsäure.*

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das 9-Phenyl-9-methoxy-fluoren.[1])

Darstellung: 45 g fein gepulvertes Fluorenon wurden zu der aus 30,5 g Magnesium und 81 ccm Brombenzol bereiteten Grignardlösung gefügt. Die gelbrote, in der Aufsicht tiefgrüne Flüssigkeit wurde noch 3 Stunden gekocht und am anderen Tage aufgearbeitet. Der ölige Ätherrückstand erstarrte sofort; das Carbinol wurde mit Benzin verrieben, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute 42 g. Schmelzpunkt 104—105°.[2])

Zur Darstellung des Carbinolchlorids wurden 20 g Carbinol und 10 g Acetylchlorid in Benzol gelöst, worauf die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde. Sodann wurde die Flüssigkeit am Wasserbade soweit wie möglich eingedampft und der Rückstand durch Abkühlen auf — 20° und Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation gebracht. Ausbeute quantitativ.

Das so erhaltene Chlorid wurde in den Methyläther übergeführt, indem 20 g mit 100 ccm Methylalkohol 1 Stunde gekocht wurden. Die gelbbraune, violett fluorescierende Lösung schied beim Erkalten das gesuchte Material in prachtvollen Rhomben ab. Die Ausscheidung wurde durch Abkühlen mit Eis vervollständigt. Ausbeute 18 g vom Schmelzpunkt 92—93°.

---

[1]) Kliegl, B. 38, 289 (1905).

[2]) Vgl. Ullmann u. Wurstemberger, B. 37, 73 (1904).

Digitized by Google

Einwirkung von Natrium und Lithium: Die Methoxyverbindung wurde von Natrium momentan angegriffen; es bildete sich eine rotgelbe Lösung, aus der sich die Hauptmenge der Natriumverbindung in goldgelben, viereckigen, glitzernden Tafeln abschied. Reaktionsdauer 2 Tage.

Mit Lithium dagegen trat nur auffallend langsam Spaltung ein; das alkaliorganische Produkt bildete ein in Äther schwer lösliches, braungelbes Pulver.

Die Umsetzung mit *Kohlendioxyd* verlief für beide Alkaliverbindungen in der gleichen Weise: Das weiße, pulverige Alkalisalz wurde mit dem überstehenden Äther vom überschüssigen Natrium abdigeriert, mit wenig Alkohol zur Entfernung eventuell mitgerissener Metallpartikelchen versetzt und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die abgedampfte ätherische Lösung hinterließ die Säure als Krystallkuchen, der sich in Alkohol leicht löslich erwies und aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Benzin in Form glänzender, bei 193° unter Gasentwicklung schmelzender Nadeln erhalten wurde. Kurzes Erhitzen im Reagenzrohr führte die Säure ebenso in 9-Phenylfluoren (Schmelzp. 145°) über, ebenso einige Minuten andauerndes Erwärmen der wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes am Wasserbad.

0,0815 g Subst.: 0,2501 g CO_2, 0,0365 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_2$	Ber.	C 83,9	H 4,9
	Gef.	„ 83,7	„ 5,0.

Bei Verwendung des Phenylfluorenol-benzyläthers statt des Methyläthers verlief die Reaktion mit Alkalimetall sterisch in demselben Sinne, da auch in diesem Falle die soeben beschriebene Säure erhalten wurde.

Darstellung des Benzyläthers: 15 g 9-Phenyl-fluorenol wurden in 30 ccm Benzylalkohol gelöst. Nach kurzem Einleiten von Chlorwasserstoffgas wurde die Flüssigkeit eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten, vollständiger beim Kühlen mit Eis, schied sich der gesuchte Körper ab. Er wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 141,5°.

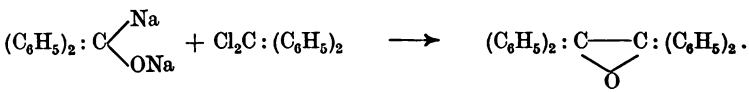
0,1570 g Subst.: 0,5165 g CO_2, 0,0835 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O$	Ber.	C 89,7	H 5,7
	Gef.	„ 89,7	„ 5,9.

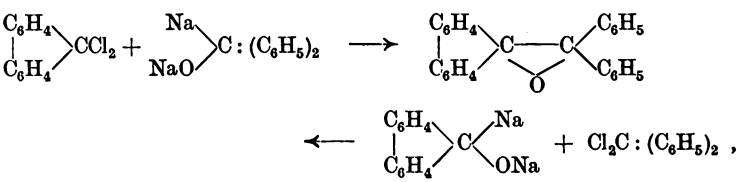
Digitized by Google

b) Die zwei stereoisomeren Biphenylen-diphenyl-äthylene.

Ausgangspunkt für die nunmehr zu schildernden Untersuchungen war unsere Beobachtung, daß sich Benzophenon-dinatrium und Benzophenon-chlorid in einer völlig durchsichtigen und glatten Reaktion miteinander umsetzen unter Bildung von α-Benzpinakolin (Versuch 1):

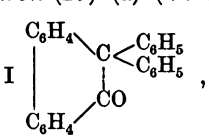


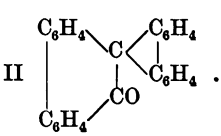
Durch Übertragung dieser Reaktion auf die Reagenzienpaare Benzophenon-dinatrium und Fluorenon-chlorid sowie Fluorenon-dinatrium und Benzophenon-chlorid hofften wir, in analoger Weise zu zwei stereoisomeren Biphenylen-diphenyl-äthylen-oxyden zu gelangen:



wie wir aus Diphenylbrommethan und Fluoren-lithium einerseits und Diphenylmethylnatrium und 9-Chlor-fluoren andererseits das Stereoisomerenpaar der 9-Benzhydryl-fluorene erhalten haben.

Das Resultat dieser Versuche war indessen ein völlig unerwartetes. Als wir nämlich Fluorenon-di-natrium und Benzophenonchlorid miteinander umsetzten, bildete sich unter Ringerweiterung in ganz glatter Reaktion *9,9-Diphenyl-phenanthron-(10)* (I) (Versuch 3).





Eine ganz analoge Umsetzung erfolgte zwischen Fluorenon-di-natrium und Fluorenon-chlorid, indem sich 9,9-Diphenylen-phenanthron (II) bildete (Versuch 5).

Digitized by Google

Waren diese Reaktionsverläufe unerwartet, so überraschte uns noch mehr das Resultat der Umsetzung von Fluorenon-chlorid und Benzophenon-dinatrium. In diesem Falle bildete sich begreiflicherweise kein Phenanthronderivat; aber auch das erwartete Biphenylen-diphenyläthylen-oxyd entstand nur in äußerst geringen Mengen, und auch das nicht regelmäßig. Jedesmal hingegen erhielten wir nebeneinander zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine identisch war mit dem bereits bekannten[1]) *Biphenylen-diphenyläthylen* vom Schmelzp. 225°, während der andere (vom Schmelzp. 213°) sich zunächst durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als Isomeres hiervon, durch den Verlauf der Reduktion vollends als Stereoisomeres bekundete (Versuch 6). Wir erhielten nämlich sowohl bei der Reduktion des Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 225° als auch bei der des neuen Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 213° dasselbe *9-Benzhydryl-fluoren* vom Schmelzp. 214° (Versuch 7). Sichergestellt wurde die Stereo-Isomerie ferner dadurch, daß wir aus beiden Äthylenen die Natrium-Additionsprodukte herstellten und durch Einwirkung von metallischem Quecksilber das Natrium wieder entfernten. In diesem Falle bildete sich aus dem Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 225° dieser selbe zurück; er entstand aber auch bei dem Versuch, bei welchem von der Verbindung vom Schmelzp. 213° ausgegangen worden war (Versuch 8 und 9). Es entspricht dieser Befund unserer wiederholt (vgl. Kapitel 2 dieses Teils) gemachten Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Alkalimetall auf stereoisomere Äthylene durch primäre katalytische Umlagerung der labileren Form in die stabilere z. B. cis-Formen die gleichen Additionsprodukte liefern wie die cis-trans-Formen.

Der Auffindung der beiden stereoisomeren Äthylene messen wir deshalb Bedeutung bei, weil sie zeigt, daß für das Ringsystem des Fluorens dasselbe gilt wie das, was wir aus der Existenz zweier stereoisomerer 9,9'-Bianthryle und zweier

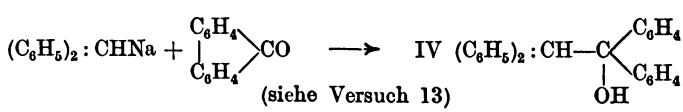
[1]) Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Kaufmann [B. 29, 75 (1896)] aus Fluoren und Benzophenon-chlorid gewonnen, eine Synthese, welche wohl die Konstitution der Verbindung eindeutig erkennen läßt.

Digitized by Google

9,10-Diphenyl-anthracene schließen mußten. Es erscheint uns nämlich die einfachste und plausibelste Deutung auch dieses neuen Isomeriefalles die zu sein, daß die beiden Sechsringe des Fluorens relativ zum Fünfring sich in cis-cis- und cis-trans-Stellung befinden können. Wir haben dementsprechend in dem einen Biphenylen-diphenyl-äthylen die Form zu erblicken, in welcher die beiden Sechsringe nach derselben Seite gegen den Fünfring geneigt sind („cis-Stellung"), im andern Äthylen aber die Form, in welcher der eine Sechsring relativ zur Ebene des Fünfrings nach vorne, der andere nach hinten gestellt ist („cis-trans-Form").

In Anbetracht der Neuartigkeit des geschilderten Falles erscheint uns von Wichtigkeit, daß wir noch einen zweiten Weg gefunden haben, der zu den beiden stereoisomeren Biphenylen-diphenyl-äthylenen führt. Setzt man nämlich Fluoren-lithium mit Benzophenon um, so erhält man nur in geringer Menge das zu erwartende *9-Fluorenyl-di-phenyl-carbinol* (III)

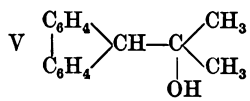
als Hauptprodukt aber gleich das durch spontane Wasser- (bzw. Lithiumhydroxyd-) Abspaltung daraus resultierende Gemisch der stereoisomeren Äthylene, in welchem unter diesen Bildungsbedingungen das neue (niedriger schmelzende) Äthylen wesentlich überwiegt (Versuch 14). Spaltet man aus dem isolierten 9-Fluorenyl-diphenyl-carbinol nachträglich durch Erwärmen mit Acetylchlorid das Wasser ab, so bildet sich dagegen ausschließlich das schon früher bekannte Stereoisomere vom Schmelzp. 225°. Letzteres ist auch das einzige Produkt, das sich bei der Wasserabspaltung aus dem *9-Benzhydryl-fluorenol-(9)* (IV) bildet, einem durch Umsetzung von Diphenylmethylnatrium mit Fluorenon leicht zugänglichen Körper (s. Bd. 464, S. 19):

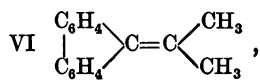


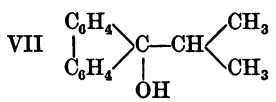
(siehe Versuch 13)

Digitized by Google

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen war noch folgendes für uns von großem Interesse. Courtot[1]) hat bei Versuchen der Umsetzung von Fluorenylmagnesiumbromid mit Aceton in, wie er schreibt, „quantité dérisoire" ein 9-Fluorenyl-dimethyl-carbinol (V) und daraus durch Wasserabspaltung ein Biphenylen-dimethyl-äthylen (VI) vom Schmelzpunkt 89° erhalten:





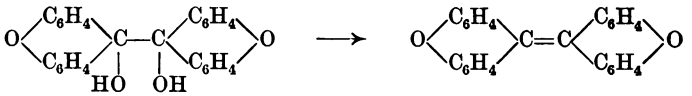


Als wir Isopropylmagnesiumchlorid mit Fluorenon umsetzten, entstand in befriedigender Ausbeute das 9-Isopropylfluorenol-(9) (VII). Letztere Verbindung lieferte uns bei der Wasserabspaltung ein völlig einheitliches Biphenylen-dimethyläthylen, das aber bei 113°, also 24° höher als der Courtotsche Kohlenwasserstoff schmolz (Versuch 12). Wir halten es zwar für sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um Stereoisomere in dem oben gekennzeichneten Sinne handelt, können aber eine bestimmte Aussage hier deshalb nicht machen, weil Versuche, den Courtotschen Kohlenwasserstoff in einer für die genaue Prüfung unserer Frage ausreichenden Menge zu gewinnen, fehlschlugen.

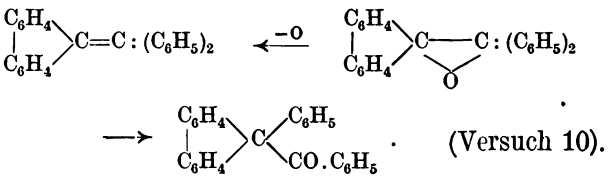
Zu unserer Mitteilung betreffend die Bildung der zwei Biphenylen-diphenyl-äthylene durch Umsetzung von Benzophenon-dinatrium und Fluorenon-chlorid ist noch folgendes ergänzend zu bemerken. Wir halten für das wahrscheinlichste, daß primär ein Biphenylen-diphenyl-äthylen-oxyd gebildet wird, daß dieses aber — vielleicht unter dem katalytischen Einfluß des Alkali — zum größten Teil spontan Sauerstoff abspaltet. Solche Sauerstoffabspaltung stände in guter Analogie zu folgenden Tatsachen: Nach Gomberg und Bachmann[2]) liefert *Xanthopinakon* beim Versuch der Pinakolinumlagerung glatt *Dixanthylen*:

[1]) Ann. ch. [9] **4**, 161 u. 220 (1915). [2]) Am. Soc. **49**, 254 (1927).

Digitized by Google



Ferner haben wir selbst beim Versuch der Umlagerung des Biphenylen-diphenyl-äthylen-oxyds zum β-Pinakolin (9-Phenyl-9-benzoylfluoren) neben letzterem das Gemisch der besprochenen stereoisomeren Äthylene erhalten:



(Versuch 10).

Versuche.

1. *Einwirkung von Benzophenon-chlorid auf Benzophenon-dinatrium: α-Benzpinakolin.*

10 g Benzophenon wurden in ätherischer Lösung mit Natriumpulver 10 Tage geschüttelt. Die entstandene rotviolette Lösung bzw. Suspension wurde dann vom überschüssigen Metall abdekantiert und mit einer Lösung von Benzophenon-chlorid in Äther versetzt, bis keine Farbänderung mehr eintrat. Die rotbraune Reaktionsflüssigkeit wurde in der Stickstoffröhre wieder eingeschmolzen, über Nacht stehengelassen und sodann nach dem Durchschütteln mit Wasser die ätherische Lösung getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein rotes Öl, das in der Kälte teigig, beim Verreiben mit Eisessig jedoch schön krystallin wurde. Feine Nadeln vom Schmelzp. 207°. Mischschmelzpunkt mit α-Benzpinakolin anderer Provenienz (Schmelzp. 201°) 202—203°.

0,0857 g Subst.: 0,2808 g CO_2, 0,0462 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O$	Ber.	C 8,97	H 5,8
	Gef.	„ 89,4	„ 6,0.

2. *Einwirkung von Natrium auf Fluorenon.*

Fluorenon wurde in einem Vorversuch auf sein Verhalten gegen Natrium geprüft. Es gab beim Schütteln mit Natriumpulver zunächst eine mißfarbig grüne Lösung, die nach acht

Digitized by Google

Tagen rein grün war. Bei der Hydrolyse mit Alkohol wurde sie hellgelb und hinterließ dann beim Abdampfen ein gelbes, bald zu einem Krystallkuchen erstarrendes Öl. Beim Umkrystallisieren aus Benzin erhielten wir ein Gemisch von Täfelchen und wolligen Nadeln, das scharf bei 153° schmolz. Bei derselben Temperatur schmolz auch die Mischprobe mit reinem *Fluorenol*, das aus Benzin gleichfalls in einem Gemisch derselben — nur krystallographisch verschiedenen — Formen herauskommt. Die Natriumaddition war also in der erwarteten Weise verlaufen.

3. *Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Fluorenon-dinatrium: 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10).*

Fluorenon-dinatrium (aus 5 g Keton) wurde mit einer ätherischen Lösung von Benzophenon-chlorid (6 g) versetzt, bis keine weitere Entfärbung mehr eintrat, und die hellrote Lösung über Nacht stehengelassen. Der Äther hinterließ ein rotes Öl, aus dem sich beim Stehen prachtvoll ausgebildete regelmäßige Sechsecke abschieden, die scharf abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol zu Rosetten vereinigte Kristalle von ovalem Umriß, die bei 193—194° zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen; sie wurden zur Analyse zwei Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrocknet: Diphenylphenanthron.

0,1152 g Subst.: 0,3802 g CO_2, 0,0535 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O$	Ber.	C 90,2	H 5,2
	Gef.	„ 90,0	„ 5,2.

4. Zur Gewinnung eines Vergleichspräparats wurde die *Darstellung von Diphenylphenanthron* nach Acree[1]) ausgeführt. Die durch Pinakolinumlagerung des 9,10-Dioxy-9,10-diphenyl-9,10-dihydro-phenanthrens erhaltenen Krystalle (Ovale aus Propylalkohol) wurden durch Mischprobe mit dem soeben beschriebenen Körper identifiziert.

Die aus Phenanthrenchinon und Phenylmagnesiumbromid entstandene Lösung war in der Durchsicht gelbgrün, in der Aufsicht tiefgrün. Der Ätherrückstand war fest und wurde für diese Versuche nur durch Verreiben mit Methylalkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug stets nur 50 Proc. der von Acree erhaltenen. Aus Alkohol glasklare Würfel, aus viel Benzin kurze, oft gekreuzte prismatische Stäbchen vom Schmelzpunkt 180°.

[1]) Am. **33**, 184 (1905). Vgl. Werner u. Grob, B. **37**, 2902 (1904).

Digitized by Google

5. *Einwirkung von Fluorenon-chlorid auf Fluorenon-dinatrium: 9,9-Biphenylen-phenanthron-10.*

Fluorenon-di-natrium (aus 5g Keton) wurde mit Fluorenon-chlorid in ätherischer Lösung so lange versetzt, bis keine weitere Farbänderung mehr eintrat. Die braunviolette Masse wurde noch 12 Stunden sich selbst überlassen und dann mit Wasser durchgeschüttelt. Nach Entfernung der in der Flüssigkeit suspendierten schwarzvioletten, amorphen Substanz wurde die rotgelbe ätherische Lösung abgedampft. Das hinterbleibende Öl erstarrte bald breiig. Der feste Körper wurde mit Eiessig verrieben und scharf abgesaugt. Aus Essigester viereckige Prismen vom Schmelzp. 257°. 9,9-Biphenylen-phenanthron-10 ist beschrieben[1]) als in prismatischen Tafeln vom Schmelzpunkt 258° krystallisierend. Auch die Analyse, zu der die Substanz 2 Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrocknet wurde, erwies die Identität.

0,0570 g Subst.: 0,1877 g CO_2, 0,0240 g H_2O.

$C_{26}H_{16}O$	Ber.	C 90,7	H 4,7
	Gef.	„ 89,8	„ 4,7.

6. *Einwirkung von 9,9-Dichlor-fluoren auf Benzophenon-dinatrium: Biphenylen-diphenyl-äthylen-oxyd und zwei isomere Biphenylen-diphenyl-äthylene.*

Das Natrium-Additionsprodukt aus Benzophenon (10 g) wurde durch zehntägiges Schütteln mit Natriumpulver dargestellt. Nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Metall wurde so lange ätherische Dichlorfluorenlösung in kleinen Portionen zugesetzt, bis sich die Farbe der Reaktionsmasse nicht mehr änderte. Sodann wurde zuerst Alkohol, dann Wasser zugesetzt und der amorphe, zwischen den beiden Schichten suspendierte Ausfall entfernt. Der Versuch konnte, ohne daß wir die ursächlichen Bedingungen anzugeben vermögen, auf zwei Arten verlaufen:

a) Ist der Ätherrückstand fest, so wird er mit Methylalkohol verrieben, scharf abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert. Die Benzinlösung wird ganz langsam erkalten gelassen, wobei

[1]) Graebe u. Stindt, A. **291**, 5 (1896); Klinger u. Lonnes, B. **29**, 2154 (1896).

Digitized by Google

sich zuerst gelbe, prismatische Krystalle in reichlicher Menge ausscheiden. Sobald auf diesen die ersten farblosen Nadeln des Isomeren auszukrystallisieren beginnen, wird die Flüssigkeit in ein anderes Gefäß übergeführt und scheidet nun die farblosen Nadeln ab. Beide Körper werden durch wiederholtes Krystallisieren aus Benzin gereinigt. Schmelzpunkt der Nadeln 224—225° ($C_{26}H_{18}$), der Prismen ($C_{26}H_{18}$) gewöhnlich 209—210°, in reinstem Zustand 213°. Die gelbe Farbe ließ sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen, ist aber, wie aus Versuch 5 hervorgeht, nur durch eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung bedingt. Beide Körper geben, auch wenn sie selbst völlig farblos sind, gelbe Lösungen.

b) Ist der Rückstand ölig, so wird er einige Zeit (12 Stunden) bei 0° stehengelassen, dann mit Methylalkohol oder Eisessig bis zum Festwerden gründlich durchgearbeitet, scharf abgesaugt und in viel siedendem Essigester gelöst. Beim Erkalten scheiden sich bald blitzende Würfel ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester scharf bei 228° schmelzen ($C_{26}H_{18}O$). Läßt man die Mutterlaugen mehrere Tage stehen, nachdem man sie erheblich eingeengt hat, so scheidet sich ein gelbliches Pulver ab, das ein Gemisch der oben beschriebenen Kohlenwasserstoffe darstellt und in der oben angegebenen Weise zerlegt wird.

Würfel vom Schmelzp. 228°. (Biphenylen-di-phenyl-äthylen-oxyd.)

0,1152 g Subst.: 0,3802 g CO_2, 0,0535 g H_2O.

$C_{26}H_{18}O$	Ber.	C 90,2	H 5,2
	Gef.	„ 90,0	„ 5,2.

Nadeln vom Schmelzp. 224—225° (Mischprobe mit dem nach Kaufmann[1]) dargestellten Biphenylen-diphenyl-äthylen 225°).

0,1274 g Subst.: 0,4413 g CO_2, 0,0655 g H_2O.

$C_{26}H_{18}$	Ber.	C 94,5	H 5,5
	Gef.	„ 94,5	„ 5,7.

Prismen vom Schmelzp. 209—210°. Stereoisomeres Biphenylen-di-phenyl-äthylen.

5,178 mg Subst.: 17,880 mg CO_2, 2,59 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}$	Ber.	C 94,5	H 5,5
	Gef.	„ 94,2	„ 5,6.

0,0056 g Substanz gaben in 0,0610 g Campher eine Depression von 11°. $C_{26}H_{18}$. Ber. 330. Gef. 333.

[1]) B. 29, 75 (1896).

Digitized by Google

7. *Reduktion der Isomeren mit Natrium und Amylalkohol.*

a) 350 mg des niedriger schmelzenden Isomeren (209—210°) wurden in 8 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und durch den Kühler portionsweise 0,5 g Natrium eingetragen. Während der Reaktion entfärbte sich die gelbe Lösung des Äthylens. Nach dem Verbrauch des Metalls wurde die Masse in Wasser gegossen, das mit 2 ccm Eisessig angesäuert war, und über Nacht stehengelassen. Am anderen Tage wurde der ausgeschiedene Körper abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Zu Drusen vereinigte Nädelchen vom Schmelzp. 214°, die mit *9-Benzhydryl-fluoren* anderer Provenienz (s. S. 196) keine Depression ergaben.

b) 300 mg des Isomeren vom Schmelzp. 224—225° wurden in derselben Weise behandelt und lieferten dasselbe Produkt, wie durch Mischprobe erwiesen wurde.

8. *Einwirkung von Natrium auf das höher schmelzende Isomere.*

Die Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs führte in schneller Reaktion zu einem löslichen, braunroten Additionsprodukt, das nach achttägigem Schütteln mit Alkohol zersetzt wurde. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein fester Rückstand, der, aus Benzin umkrystallisiert, sich als *9-Benzhydryl-fluoren* (Schmelzp. 214°) erwies.

Wir machten die Beobachtung, daß letzterer Kohlenwasserstoff in zwei krystallographisch verschiedenen Modifikationen existiert. Man erhält nämlich die Nadeln nur beim schnellen Erkalten der Lösungen, während bei langsamer Abkühlung (z. B. im Dewargefäß) glimmerartige, zugespitzte Blätter vom gleichen Schmelzpunkt erhalten werden.

Bei der Einwirkung von Quecksilber (100 g) auf das (aus 2 g Äthylen erhaltene) Additionsprodukt trat Entfärbung zu einem schmutzigen Hellgelb auf. Die Flüssigkeit wurde mit Kohlendioxyd zu Ende entfärbt und hinterließ beim Abdampfen Ausgangsmaterial.

9. *Umwandlung des niedriger schmelzenden Kohlenwasserstoffs in das Isomere vom Schmelzp. 225°.*

1,2 g Kohlenwasserstoff wurden mit Natrium geschüttelt. Die prompt einsetzende Reaktion führte zu einem Produkt

Digitized by Google

von derselben braunroten Farbe, wie die Addition an das höher schmelzende Isomere. Die dekantierte Flüssigkeit wurde einige Stunden mit 100 g Quecksilber geschüttelt, sodann mit Kohlendioxyd zu Ende entfärbt. Der feste, farblose Ätherrückstand wurde aus Benzin umkrystallisiert und erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 225° als das dem Ausgangsmaterial isomere, höher schmelzende *Biphenylen-diphenyl-äthylen.*

10. *Konstitutionsbeweis für den sauerstoffhaltigen Körper vom Schmelzp. 228°.*

Da wir — wie sich gezeigt hat, mit Recht — annahmen, daß in den Würfeln vom Schmelzp. 228° Biphenylen-diphenyl-äthylenoxyd vorlag, wurde versucht, den Körper in das entsprechende β-Pinakolin umzulagern.

620 mg wurden 6 Stunden mit 10 ccm Acetylchlorid gekocht. Beim Abdestillieren des letzteren hinterblieb ein in farblosen Drusen erstarrendes Produkt. Es wurde in wenig siedendem Essigester gelöst. Beim Erkalten schieden sich prachtvolle farblose prismatische Krystalle ab, die bei 213° schmolzen. Ihr Gemisch mit dem niedriger schmelzenden Biphenylen-diphenyl-äthylen zeigte keine Schmelzpunktdepression.

Der Essigester wurde abgedampft und der krystalline Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Dabei wurde ein Gemisch von wenig farblosen Nadeln und viel harten, schwach gelblichen Krystalldrusen erhalten, das ohne Mühe durch Auslesen zerlegt werden konnte. Die Nadeln schmolzen für sich und im Gemisch mit dem höher schmelzenden Biphenylen-diphenyl-äthylen bei 225°, während der andere Körper bei 168° schmolz und durch Mischprobe (167—168°) als 9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren erwiesen wurde. (Reaktionsgleichung Seite 208.)

11. Darstellung des 9-Phenyl-9-benzoyl-fluorens.

Das Vergleichsmaterial für die obige Mischprobe wurde nach folgender Vorschrift dargestellt: 5 g 9-Phenyl-9-methoxy-fluoren wurden mit Natrium gespalten (s. S. 203) und Lösung und Suspension des alkaliorganischen Produktes nach dem Abdekantieren vom überschüssigen

Digitized by Google

Metall mit 2 ccm Benzoylchlorid versetzt, das unter Erwärmung reagierte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine Stunde im zugeschmolzenen Stickstoffrohr auf der Maschine geschüttelt und sodann mit Wasser zersetzt. Der schwach rötliche Ätherrückstand wurde mehrmals aus Amylalkohol umkrystallisiert. Vielfach geformte Tafeln vom Schmelzp. 167°.[1])

12. *Darstellung des Biphenylen-dimethyl-äthylens vom Schmelzpunkt 113°.* (Bearbeitet von *Wilhelm Stoffers.*)

Einwirkung von Isopropylmagnesiumchlorid auf Fluorenon: 9-Fluorenyl-dimethyl-carbinol (V, Seite 207). Da Isopropylmagnesiumchlorid aromatischen Ketonen gegenüber eine sehr stark reduzierende Wirkung zeigt[2]), ist es nur unter genauester Innehaltung der folgenden Vorschrift möglich, das Carbinol zu erhalten. 4,9 g Magnesium werden mit wenig Äther überschichtet und 15,6 g (= 19 ccm) Isopropylchlorid zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde gekocht, sodann mit Kältemischung abgekühlt und fein gepulvertes Fluorenon (18 g, d. h. die Hälfte der berechneten Menge) in kleinen Portionen eingetragen. Darauf wird das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und am anderen Tage noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die überstehende braune Flüssigkeit von dem festen Reaktionsprodukt abdekantiert und durch frischen Äther ersetzt. Nunmehr kann in der üblichen Weise mit Eis und verdünnter Schwefelsäure behandelt werden. Das Carbinol hinterbleibt als schnell erstarrendes Öl. Aus Ligroin (120—130°) prächtige Krystalle vom Schmelzp. 124°. Ausbeute 8,5 g.

0,1126 g Subst.: 0,3538 g CO_2, 0,0757 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O$	Ber.	C 85,7	H 7,5
	Gef.	„ 85,7	„ 7,1.

[1]) Klinger u. Lonnes, B. 29, 2152 (1896) erhielten diesen Körper durch Oxydation ihres Biphenylen-diphenyl-äthylens vom Schmelzp. 225°, Werner u. Grob, B. 37, 2898 (1904) aus dem auf trockenem Wege gewonnenen 9-Phenyl-fluoren-kalium und Benzoylchlorid. Vgl. noch Hanriot u. St. Pierre Bl. [3] 1, 779 (1889).

[2]) Phenyl-biphenyl-keton beispielsweise wird von Isopropylmagnesiumchlorid quantitativ zu p-Phenyl-benzhydrol reduziert.

Digitized by Google

Überführung in den Kohlenwasserstoff (Formel VI, S. 207). Die Ausbeute bei der Darstellung des Fulvens ist mäßig. Man löst das Carbinol in wenig Äther und sättigt die Lösung bei —20° mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde stehen gelassen; dann wird der Äther abgedampft und der Rückstand mit dem Fünffachen des angewandten Carbinols an Pyridin 3 Stunden gekocht. Die Lösung wird in eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingegossen und die entstehende Ausscheidung ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird mit Benzin verrieben, wobei er erstarrt, und dann scharf abgesaugt. Aus Ligroin Nadeln, die gewöhnlich bei 108°, in reinstem Zustande jedoch bei 113° schmelzen. Der hellgelbe Körper ist recht unbeständig und wird bald braun und schmierig.

0,1234 g Subst.: 0,4191 g CO_2, 0,0734 g H_2O.

$C_{16}H_{14}$	Ber.	C 93,2	H 6,8
	Gef.	„ 92,6	„ 6,7.

0,1700 g Substanz in 12,85 g Benzol: Depression 0,331°.

$C_{16}H_{14}$. Ber. 206. Gef. 204.

13. *Wasserabspaltung aus dem 9-Benzhydryl-fluorenol-(9).*

2 g Carbinol (Darstellung s. Bd. 464 S. 20) wurden mit 20 ccm Acetylchlorid 5 Stunden gekocht. Bereits beim Erkalten der tiefgelben Lösung schied sich ein Teil des Reaktionsproduktes in wohlausgebildeten Krystallen ab; der Rest wurde beim Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen und aus Benzin (90—100°) umkrystallisiert. Beide Fraktionen schmolzen bei 225° und wurden durch Mischprobe als das hochschmelzende *Biphenylen-diphenyl-äthylen* erwiesen.

Bei der Einwirkung von Natriumamid auf die benzolische Lösung des 9-Benzhydryl-fluorenols trat keine Wasserabspaltung ein.

14. *Einwirkung von Benzophenon auf Fluoren-lithium.*

Fluoren-lithium, aus 8g Fluoren entsprechend der S. 192 gegebenen Vorschrift dargestellt, wurde mit 8,2 g Benzophenon versetzt, das Gemisch 2 Tage geschüttelt und sodann 1 Tag bei 70° stehengelassen. Die Masse wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, um etwa noch vorhandenes Fluoren-lithium

Digitized by Google

zu zerstören, und mit Wasser versetzt. Zwischen den Schichten schied sich ein reichlicher Ausfall ab (A), der nach zweistündigem Stehen von der Lösung (B) durch Absaugen getrennt wurde.

(B) Der feste, beim Eindampfen der Lösung hinterbleibende Rückstand wurde zunächst aus Amylalkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so ein Gemisch gelber Prismen und langer, feiner Nadeln, das in der oben beschriebenen Weise (Versuch 6 a Seite 210) zerlegt wurde und, wie durch die Mischproben erwiesen wurde, aus den beiden isomeren Äthylenen bestand.

(A) Der Niederschlag wurde fraktioniert in Amylalkohol aufgelöst, und zwar mit 3 Portionen. Ein einheitliches Produkt konnte dabei aus Lösung 1 und 3 erhalten werden, nämlich durch fraktioniertes Erkaltenlassen der neuerdings in Amylalkohol gelösten Krystallisationen. Dabei wurden aus Lösung 1 schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 213—214° (nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzin) erhalten, die durch Mischprobe und Analyse als das niedriger schmelzende *Biphenylen-diphenyl-äthylen* erwiesen wurden.

5,178 mg Subst.: 17,880 mg CO_2, 2,59 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}$	Ber.	C 94,6	H 5,4
	Gef.	„ 94,2	„ 5,6.

Aus Lösung 3 hingegen wurden Nadeln erhalten, die zur Reinigung nochmals aus Amylalkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert wurden. Beidseitig zugespitzte, an der Luft verwitternde Nadeln, die bei 217° zu einer fast farblosen Flüssigkeit schmolzen und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden. Es lag das *9-Fluorenyl-diphenyl-carbinol* (III) vor, das bereits von Courtot[1]) beschrieben worden ist. Derselbe Körper im Gemisch mit dem Äthylen vom Schmelzp. 213—214° war in Lösung 2 enthalten.

0,0869 g Subst.: 0,2858 g CO_2, 0,0450 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O$	Ber.	C 89,7	H 5,7
	Gef.	„ 89,7	„ 5,8.

0,5 g Carbinol wurden mit 5 ccm Acetylchlorid fünf Stunden gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft

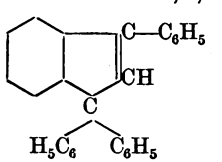
[1]) A. ch. [9] 4, 163, 221 (1915).

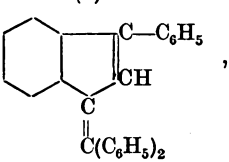
Digitized by Google

und der Rückstand aus viel Benzin umkrystallisiert. Es lag, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigten, das Äthylen vom Schmelzp. 225° vor.

C. Stereoisomere Indenderivate.

Über die Feststellung, daß das durch Synthese erhältliche *2,3-Diphenyl-indon* ein nur durch Ringneigung in System des Indens zu erklärendes racemisches Gemisch ist, ist bereits eingangs dieses Kapitels mit genügender Ausführlichkeit gesprochen (dazu Versuch 1). An weiteren Beobachtungen über solche Ringneigung bei Indenderivaten liegt noch folgendes vor: Wird das bekannte *1,1,3-Triphenyl-inden* (I)

I 

II 

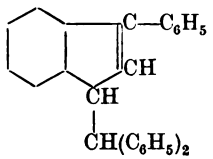
mittels Phosphor und Jodwasserstoff (Versuch 4) oder Palladium und Wasserstoff (Versuch 3) hydriert, so entsteht ein entsprechendes Dihydroinden, welches den Schmelzp. 112° besitzt. Addiert man dagegen an die Doppelbindung 2 Atome Natrium und hydrolysiert das entstandene Produkt, so kommt man zu einem 1,1,3-Triphenyl-dihydro-inden vom Schmelzpunkt 133°, das sich zu der Verbindung vom Schmelzp. 112° keineswegs im Verhältnis der Polymorphie befindet[1]) (Versuch 5).

Mit nicht ganz so großer Sicherheit können wir einen anderen Fall von Isomerie als Fall von Stereoisomerie, ververursacht durch Ringneigung im Inden, interpretieren. Bei der Addition von Natrium (und ebenso Lithium) an *1-Benzhydryliden-3-phenyl-inden* (II) werden von der Verbindung pro Molekel 2 Atome Alkalimetall aufgenommen, und man erhält bei der Hydrolyse ein Gemisch zweier isomerer Dihydroderi-

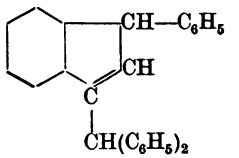
[1]) Auch diese beiden Indenderivate zeigen ein verschiedenes Verhalten im Kathodenlicht. Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 112°: bläulichweiße Fluorescenz mit langem, blaugrünem Nachleuchten. Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 133°: strahlend azurblaue Fluorescenz ohne Nachleuchten.

Digitized by Google

vate, denen wir die Formeln eines *1-Benzhydryl-3-phenyl-indens* (III) und eines *1-Phenyl-3-benzhydryl-indens* (IV) zuschreiben (Versuch 7).

III 

,

IV 

.

Ein drittes Isomeres entsteht bei der Reduktion des 1-Benzhydrylinden-3-phenyl-indens mit Natriumamalgam und Alkohol (Versuch 8). Es ist dadurch ausgezeichnet, daß es beim Erhitzen von 170° ab tief rot wird, Wasserstoff abspaltet und sich dabei zum Ausgangsmaterial zurückbildet. Es erscheint uns wenig plausibel, anzunehmen, daß in diesem Falle die Wasserstoffaufnahme in 2,3-Stellung erfolgt, sondern wahrscheinlicher, daß die Erklärung dieses dritten Isomeren in der Ringneigung und der darin begründeten Möglichkeit von cis-trans-Isomeren zu suchen ist. Immerhin kann in diesem Fall eine ganz bestimmte Aussage nicht gemacht werden.

Versuche.

1. Spaltung des Diphenylindons in optische Antipoden.

Vorversuche.

a) *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylindon* (Darstellung s. S. 257): Zunächst wollten wir das Ketochlorid des Diphenylindons zu der Kondensation mit Bornylamin benutzen, mußten aber feststellen, daß mit Phosphorpentachlorid nur Chlor an die Doppelbindung angelagert, jedoch das Carbonyl nicht angegriffen wird.

8 g Keton wurden mit 10 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid gemischt und am absteigenden Kühler 10 Minuten auf 160—165° erhitzt, nach welcher Zeit nichts mehr abdestillierte. Man goß auf Eis; das braune Öl wurde unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit dem Eis verrieben und das so erhaltene, gelbbraune Pulver abgesaugt und auf Ton im Exsiccator getrocknet. Der Körper erwies sich wenig krystalli-

Digitized by Google

sationsfreudig und wurde auf folgende Weise gereinigt: Zuerst löste man in heißem Benzin, ließ dann unter dauerndem Kratzen erkalten, saugte das erhaltene Krystallpulver ab und krystallisierte es aus Ligroin (120—130°) um. Die flimmernden Kryställchen (etwa 6 g) bestanden aus zu Sternen angeordneten Stäbchen und schmolzen bei 135—136°; sie wurden von Schwefelsäure leuchtend kirschrot gefärbt. Zur Analyse wurde die Substanz 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol) getrocknet.

0,1147 g Subst.: 0,0907 g AgCl.

$C_{21}H_{14}OCl_2$ Ber Cl 20,1 Gef. 19,6.

b) *Einwirkung von Anilin auf Diphenylindon*: Wir haben uns zuerst überzeugt, daß sich sowohl Diphenylindon normal mit Anilin als auch Bornylamin normal mit Benzophenon kondensieren läßt.

5 g Indon, 3,5 g Anilin und 0,2 g Anilinbromhydrat wurden 10 Minuten am absteigenden Kühler zu gelindem Sieden erhitzt. Beim Eingießen der Masse in 20 ccm Alkohol schieden sich Krystallklumpen ab, die gründlich mit Alkohol verrieben uud abgesaugt wurden. Das braunrote Krystallpulver wurde aus Eisessig als mikrokrystalliner, brauner, stark reibungselektrischer Körper erhalten, der bei 160° zu sintern begann und bei 201° blutrot zu an der Wand haftenden Tropfen schmolz. Zur Analyse wurde er 5 Stunden wie üblich (Xylol) getrocknet.

0,0903 g Subst.: 0,3006 g CO_2, 0,0449 g H_2O.

$C_{27}H_{19}N$	Ber. C 90,8	H 5,3
	Gef. „ 90,8	„ 5,6.

c) *Einwirkung von Bornylamin auf Benzophenon*: 5 g Benzophenon wurden mit 7,1 g d-Bornylamin[1]) und 5 Tropfen verdünnter wäßriger Bromwasserstoffsäure eine halbe Stunde auf 160° (Metallbad) erhitzt, wobei in lebhafter Reaktion Wasser und etwas (mit Wasserdampf flüchtiges) Amin wegging. Dann beruhigte sich die Mischung. Nach weiterem halb-

[1]) Das für unsere Versuche verwendete Präparat besaß den Schmelzp. 146°. 0,4004 g in 10 ccm Chloroform drehten im dm-Rohr um $\alpha = 0{,}264°$. $[\alpha] = 6{,}59°$.

Digitized by Google

stündigen Erhitzen wurde sie ausgegossen, mit Äther aufgenommen und die ätherische Schicht nacheinander mit verdünnter Essigsäure und Sodalösung durchgeschüttelt. Das beim Abdampfen des Äthers hinterbleibende Öl wurde im Vakuum fraktioniert. Die geringe erste, bei 15 mm und 165—170° siedende Fraktion war Benzophenon. Die zweite Fraktion, die die Hauptmenge darstellte, siedete unter 14 mm bei 215 bis 218°. Sie war ein hochviscoses Öl, aus dem sich beim Stehen im Eisschrank über Nacht einige kleine Drusen abschieden. Diese bewirkten, daß nun beim Verreiben mit etwas Alkohol das Ganze zu einer weißen Krystallmasse erstarrte, die abgesaugt und aus reichlich Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Charakteristische Tafeln vom Schmelzp. 170°, die zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Aceton) getrocknet wurden: Benzophenon-d-bornyl-imid.

0,0946 g Subst.: 3,84 ccm N_2 (15°, 753 mm).

$C_{23}H_{27}N$ Ber. N 4,4 Gef. N 4,8.

0,3435 g Substanz drehten in 10 ccm Chloroform im dm-Rohr um $\alpha = 0{,}260°$. $[\alpha] = 7{,}57°$.

d) *Katalytische Hydrierung des Diphenylindons.* Die Hydrierung wurde von uns in der Absicht ausgeführt, das Hydrierungsprodukt zur polarimetrischen Untersuchung zu verwenden. Doch erwies sich letzteres nicht vorteilhaft.

5 g Diphenylindon wurden zusammen mit 3 g Palladium-Bariumsulfat in 100 ccm Propylalkohol 3 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Aus der filtrierten farblosen Lösung schied sich nach dem Erkalten beim Stehen, schneller beim Reiben, ein Krystallbrei ab, der abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert wurde. Irisierende Nadeln vom nicht ganz scharfen Schmelp. 146°. Der unscharfe Schmelzpunkt ebenso wie die gelbe Farbe der Schmelze beruhen auf teilweiser Rückoxydation. Aus demselben Grunde wird die farblose Lösung im Benzoesäureester beim Erhitzen irreversibel gelb.[1]) Daher darf die Substanz nicht bei erhöhter Temperatur

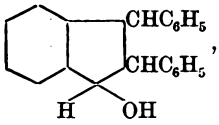
[1]) Eine ähnlich leichte Oxydierbarkeit bei einem Indenderivat haben wir an einem der 3 Benzhydryl-phenyl-indene (s. weiter unten) beobachtet; sie dürfte einer bestimmten sterischen Lagerung von Wasserstoffatomen eigentümlich sein.

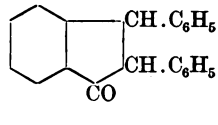
Digitized by Google

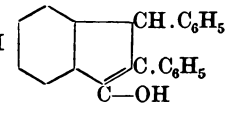
getrocknet werden. Ausbeute 560 mg. Die Analyse zeigte, daß 4 Wasserstoffatome aufgenommen worden waren, es lag also das *2,3-Diphenyl-1-oxy-dihydro-inden* (V) vor.

4,349 mg Subst.: 14,050 mg CO_2, 2,30 mg H_2O.

$C_{21}H_{18}O$	Ber.	C 88,1	H 6,3
	Gef.	„ 88,1	„ 5,9.

V 

, VI 

, VII 

.

Dem entsprach auch das Verhalten der Substanz gegen *Phenylisocyanat.* 230 mg wurden in 2 ccm Benzol mit 0,1 ccm Phenylisocyanat 8 Tage verschlossen stehengelassen. Dann wurde das Umsetzungsprodukt abgesaugt. Es stellte fraglos das Urethan dar, ließ sich aber nicht rein gewinnen. Denn in niedrigsiedenden Lösungsmitteln war es unlöslich, in hochsiedenden (wie Anisol) erlitt es thermische Zersetzung. Die Lösung wurde dabei tiefrot (Bildung von Diphenylindon), und beim Erkalten schieden sich seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 235—236° (farblose Schmelze) aus, die durch Mischprobe als sym. Diphenyl-harnstoff erwiesen wurden.

Beim Abdunsten der propylalkoholischen Mutterlauge der beschriebenen Substanz hinterblieb ein rotes Öl, das, mit Methylalkohol verrieben, bald krystallisierte. Die Krystalle wurden wiederholt aus Alkohol umgelöst. Irisierende Sterne von glasklaren Stäben, die bei 100° schwach gelblich schmolzen und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol) getrocknet wurden. Es lag das *2,3-Diphenyl-1-keto-dihydro-inden* (VI) vor.

0,1286 g Subst.:: 0,4196 g CO_2, 0,0680 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O$	Ber.	C 88,7	H 5,6
	Gef.	„ 89,0	„ 5,9.

Der angenommenen Struktur entsprechend erwies sich diese Substanz reaktionslos gegen Phenylisocyanat.

Da beide Substanzen auch bei erheblich längerer Hydrierungsdauer stets nebeneinander erhalten wurden, kann ihre Entstehung nur so erklärt werden, daß entweder 1,2-Addition

Digitized by Google

unter Bildung des unter diesen Bedingungen nicht weiter reduzierbaren Dihydroketons eintritt oder 1,4-Addition unter Bildung des leicht weitere 2 Wasserstoffatome aufnehmenden Enols[1]) (VII).

e) *Diphenylindon-phenylhydrazon*: 2,5 g gepulvertes Indon wurden in 30 ccm Propylalkohol gelöst und mit 1,5 g Phenylhydrazin 6 Stunden gekocht. Beim Erkalten entstand ein Kuchen gelbbrauner Drusen, die mit Methylalkohol gewaschen und aus Benzin (90—100°) umkrystallisiert wurden. Gelbbraune, schimmernde Krystalle, vom Schmelzpunkt 179—180°.[2]) Ausbeute quantitativ.

Kondensation des Diphenylindons mit d-Bornylamin.

8 g Diphenylindon wurden, mit 8 g Bornylamin und einigen Tropfen wäßriger Bromwasserstoffsäure gemischt, im Säbelkolben in ein auf 120° erhitztes Metallbad gebracht und nach dem Aufhören der lebhaften Reaktion 1 Stunde bei 160° gehalten. Dann wurde das überschüssige Bornylamin absublimiert, indem eine Viertelstunde lang auf 10 mm evakuiert wurde. Die im Kolben hinterbleibende Masse wurde in Chloroform gelöst, die Lösung nacheinander mit Essigsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die hinterbleibende rote Schmiere schied nach einige Tage langem Stehen bei 0° herrliche Krystalle ab, die durch Verreiben der Masse mit Aceton und Absaugen isoliert und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen, leuchtend gelben, schräg abgeschnittenen viereckigen Täfelchen (Ausbeute 1 g), die Schwefelsäure blaurot färbten und Stickstoff enthielten, schmolzen bei 123° und wurden zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Benzol) getrocknet: Diphenylindon-bornylimid.

0,0803 g Subst.: 0,2615 g CO_2, 0,0545 g H_2O.

$C_{31}H_{31}N$	Ber.	C 89,2	H 7,4
	Gef.	„ 89,2	„ 7,6.

0,2422 g Substanz in 10 ccm Chloroform drehten im dm-Rohr um $\alpha = 3{,}003°$. $[\alpha] = 124°$.

[1]) Durch katalytische Hydrierung des Diphenylindons wurde von Garcia Banús u. Medrano, C. 1924, (1) 908 ein vermeintliches Diphenylhydrindon vom Schmelzp. 129—130° erhalten, das kein Oxim und keine Schwefelsäurereaktion gab.

[2]) Vgl. Orékhoff, Bl. [4] 25, 598 (1919) (Schmelzp. 175—176°).

Digitized by Google

Zerlegung des Bornylimids.
Isolierung des optisch aktiven Indons.

0,4 g Imid wurden mit 5 ccm Alkohol angerieben und mit 50 ccm verdünnter Salzsäure 10 Stunden in einer Stöpselflasche geschüttelt. Der rote Körper wurde abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 0,2—0,3 g. Aus dem, wie vorstehend beschrieben, gewonnenen Material wurde in der oben angegebenen Weise das *Phenylhydrazon* bereitet.

0,2710 g Substanz in 10 ccm Chloroform drehten im dm-Rohr um $\alpha = -0{,}05^0$. $[\alpha] = -1{,}85^0$.

Größere Konzentrationen waren wegen der erheblichen Farbintensität des Phenylhydrazons nicht anwendbar.

Versuche mit dem 1,1,3-Tri-phenyl-inden.

2. Darstellung des Ausgangsmaterials[1]). 20 g Tetraphenylallen (Darstellung s. S. 234) werden in 100 ccm Eisessig suspendiert und mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt, bis die zuerst auftretende intensive Violettfärbung wieder verschwunden ist. Dann wird der Krystallbrei in Wasser gegossen, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das erhaltene Produkt wird aus Propylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 17 g. Schmelzp. 134—135°.

3. *Katalytische Hydrierung. Dihydroderivat vom Schmelzpunkt 111—112°*: 3 g Kohlenwasserstoff wurden mit 1 g Palladium-Bariumsulfat in 100 ccm Propylalkohol $1^1/_2$ Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Die filtrierte Lösung wurde in Wasser gegossen und der erhaltene flockige Ausfall nach dem Absaugen und Trocknen aus Propylalkohol umkrystallisiert. Nadelbüschel vom Schmelzp. 111—112°, die Schwefelsäure nicht färbten und der Analyse nach das schon von Vorländer (a. a. O.) kurz beschriebene 1,1,3-Triphenyl-dihydro-inden darstellten.

0,1323 g Subst.: 0,4534 g CO_2, 0,0766 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,5	„ 6,5.

Auch bei Zimmertemperatur ausgeführt nahm die katalytische Hydrierung denselben Verlauf.

[1]) Vgl. Vorländer, B. 39, 1030 (1906).

Digitized by Google

4. *Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff. Dihydroderivat vom Schmelzp. 111—112°*: 2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 4 g rotem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) in 50 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Dann wurde die Masse in Wasser gegossen und der Ausfall abgesaugt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Dieser Auszug hinterließ beim Abdunsten einen schnell erstarrenden Rückstand. Aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 111°. Die Mischprobe ergab Identität mit dem Produkt von Versuch 3.

5. *Einwirkung von Natrium. Dihydroderivat vom Schmelzpunkt 133°*: Die Einwirkung von Natrium auf 1,1,3-Triphenyl-inden führte in prompter Reaktion zu einer braunroten Lösung, aus der sich das alkaliorganische Reaktionsprodukt zum Teil abschied. Reaktionsdauer 8 Tage. Mit Alkohol trat schnelle Entfärbung ein. Der beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibende teigige Rückstand wurde einige Zeit unter Methylalkohol stehengelassen, wobei er in ein Pulver überging, das nach dem Absaugen aus Benzin (90—100°) umkrystallisiert und so in prachtvoll ausgebildeten Quadern und Würfeln erhalten wurde. Schmelzp. 133°. Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial unscharf 120°. Zur Analyse wurde zwei Stunden in der Trockenpistole (Alkohol) getrocknet.

0,1018 g Subst.: 0,3490 g CO_2, 0,0600 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,5	„ 6,6.

0,0142 g Substanz in 0,1908 g Campher: Depression 8,9°. $C_{27}H_{22}$. Ber. 346. Gef. 343.

Die Lösung in Campher war gelb-blaugrün-dichroitisch ebenso wie die auf 200° überhitzte Schmelze.

Ebenso verlief die Einwirkung von Lithium (nach Versuchen von Ottilie Blum).

Versuche mit dem 1-Benzhydryliden-3-phenyl-inden (II auf S. 217). (Mitbearbeitet von *Wilhelm Stoffers.*)

(*Die Darstellung geschah nach Brand.*[1])

6. *Einwirkung von Natrium und Amylalkohol*: 1 g des Fulvens wurde in 20 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und in

[1]) B. 57, 846 (1924). Vgl. B. 54, 1987 (1921).

Digitized by Google

die tiefrote Lösung durch den Kühler 1 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung wurde allmählich heller, schließlich war sie nur schwach gelb. Sie wurde in Wasser gegossen, das mit 3 ccm Eisessig angesäuert war. Sodann wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben und das am Boden des Kolbens befindliche gelbe Öl mit Äther aufgenommen. Beim Verjagen des Äthers hinterblieb eine Schmiere. Ihre konzentrierte Acetonlösung begann nach einigen Stunden Krystalle auszuscheiden, worauf sie in Eis gestellt wurde und nun in guter Ausbeute ein fast farbloses Krystallpulver lieferte. Aus Propylalkohol erhielten wir ovale, mitunter paarweise zusammengewachsene Blättchen vom Schmelzp. 137°. Die Schmelze war gelb, ebenso die heißen Lösungen, die sich beim Abkühlen (reversibel) entfärbten. Die zur Analyse zwei Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknete Substanz war das erwartete *1-Benzhydryl-3-phenyl-dihydro-inden* (III).

0,0853 g Subst.: 0,2910 g CO_2, 0,0536 g H_2O.

$C_{28}H_{24}$	Ber.	C 93,3	H 6,7
	Gef.	„ 93,0	„ 7,0.

0,0654 g Substanz in 11,19 g Benzol: Depression von 0,088°. $C_{28}H_{24}$. Ber. 360. Gef. 339.

7. *Einwirkung von metallischem Natrium. 1-Benzhydryl-3-phenylinden und 1-Phenyl-3-benzhydryl-inden*: Die Einwirkung von Natrium führte zu einer Lösung eines braunroten alkaliorganischen Produktes. Reaktionsdauer 10 Tage. Nach dem Zersetzen mit Alkohol und Abdampfen des Äthers hinterblieb ein fester Rückstand, der auf Ton abgepreßt und in heißem Benzin gelöst wurde. Bei langsamem Erkalten schieden sich zunächst gelbe Blättchen aus. Solange diese noch allein vorhanden waren, wurde abdekantiert. Aus der Flüssigkeit fiel nun ein Gemisch der gelben Blättchen mit weißen Nadeln, schließlich krystallisierten die letzteren allein aus. Die Mittelfraktion konnte durch Auslesen zerlegt werden.

Die *gelben Krystalle* wurden nochmals aus Benzin umkrystallisiert. Rhombische Tafeln vom Schmelzp. 171°. Die Farbe ist durch eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung hervorgerufen, da wir einmal den Kohlenwasserstoff in farblosen Tafeln vom gleichen Schmelzpunkt erhalten konnten.

Digitized by Google

0,1248 g Subst.: 0,4262 g CO_2, 0,0710 g H_2O.

$C_{28}H_{22}$	Ber.	C 93,9	H 6,1
	Gef.	„ 93,1	„ 6,4.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf die gelben Krystalle: Es wurden 0,2 g Substanz in 5 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und durch den Kühler 0,4 g Natrium eingetragen. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde in Wasser gegossen, worauf sich nach kurzer Zeit ein krystallisierter Körper ausschied, der für sich und im Gemisch mit dem oben beschriebenen Tetrahydroderivat des Benzhydryliden-phenyl-inden bei 137° schmolz.

Die *weißen Nadeln* wurden gleichfalls aus Benzin umkrystallisiert; sie schmolzen dann bei 131°. Auch für sie führte die Analyse zur Formel $C_{28}H_{22}$.

0,0958 g Subst.: 0,3300 g CO_2, 0,0568 g H_2O.

$C_{28}H_{22}$	Ber.	C 93,9	H 6,1
	Gef.	„ 94,0	„ 6,6.

8. *Einwirkung von Natriumamalgam und Alkohol. Das dritte Benzhydryl-phenyl-inden.* 1,3 g Benzhydryliden-phenyl-inden wurden in 30 ccm absolutem Alkohol suspendiert und mit 30 g 3-proc. Natriumamalgam in einer Stöpselflasche zwei Tage lang geschüttelt. Sodann wurde das in der Flüssigkeit suspendierte, reduzierte Produkt aus Propylalkohol umkrystallisiert, in dem es sich in der Hitze bis auf einen kleinen Rest löste. Aus der Lösung krystallisierten beim Erkalten die Blättchen des oben beschriebenen Dihydrokörpers vom Schmelzp. 171°.

Der in Propylalkohol unlösliche Rest wurde aus wenig Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Krystalle färbten sich bei Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen gegen 170° gelbrot und schmolzen gegen 180° zu einer roten Flüssigkeit. Ebenso färbte sich die Lösung der Substanz beim Erhitzen in Benzoesäureester irreversibel orangerot. Die Farbe der Lösung war identisch mit der des 1-Benzhydryliden-3-phenyl-indens. Die Substanz, die also durch leichte Dehydrierbarkeit ausgezeichnet ist, wurde zur Analyse in der Trockenpistole (Wasser) getrocknet und erwies sich als (ein drittes) Dihydroderivat des Benzhydryliden-phenyl-indens.

Digitized by Google

4,868 mg Subst.: 16,680 mg CO_2, 2,70 mg H_2O.

$C_{28}H_{22}$	Ber.	C 93,9	H 6,1
	Gef.	„ 93,4	„ 6,2.

9. Anhang: *Versuche mit der Inden-1-carbonsäure.* Darstellung: Zu dem aus 5 g Quecksilberdiäthyl in Benzol erhaltenen Lithiumäthyl wurden 4 g Inden gegeben. Dann wurde die Stickstoffröhre unter Quecksilberverschluß 24 Stunden bei 60° gehalten. Das Inden-natrium schied sich dabei als farbloser, gut krystallisierter Körper aus. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde es (unter Kühlung mit Kältemischung) mit Kohlendioxyd umgesetzt. Dann wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung angesäuert. Erst nach einigem Stehen schied sich ein Brei prächtiger, schwach gelblicher Nädelchen aus. Schmelzp. 180—181°; es lag somit die bereits bekannte[1]) Inden-1-carbonsäure vor.

Der Versuch der Umlagerung dieser Verbindung durch Erwärmen ihrer alkalischen Lösung wurde folgendermaßen ausgeführt: Eine Probe wurde in überschüssigem Alkali gelöst und die Lösung 1 Stunde gekocht. Dabei trat Schwarzfärbung und Abscheidung von Öltröpfchen (Inden) ein. Die von Harz und Öl abfiltrierte Lösung gab beim Ansäuern einen Niederschlag, der aus Benzin umkrystallisiert wurde und sich als Ausgangsmaterial erwies. Es gelang also nicht, auf diesem in der Anthracenreihe mit Erfolg angewandten Wege die Inden-1-carbonsäure in ein Stereoisomeres umzulagern.

[1]) Die Säure wurde bereits von Weißgerber, B. 44, 1440 (1911) aus der Inden–Natrium-Schmelze, von Courtot, A. ch. [9] 4, 83 (1915), aus Indenyl-magnesium-bromid sowie von Wislicenus u. Hentrich, A. 436, 16, 25 (1924), aus Indenoxalsäure dargestellt.

Digitized by Google

III. Über eine neuartige Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff.

Kapitel 1. Über das Verhalten des Tetraphenylallens gegen Alkalimetalle.

Unsere Beobachtung, nach welcher, von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen, Alkalimetalle an ungesättigte Kohlenstoffatome nur dann addiert werden, wenn diese Kohlenstoffatome mit aromatischen Resten belastet sind, ließ uns das Verhalten von Tetraphenylallen gegen Alkalimetall mit ganz besonderem Interesse studieren. Unter der Voraussetzung nämlich, daß diese Verbindung in ihrem Verhalten sich nicht anomal benimmt, war zu erwarten, daß die Metalladdition im Sinne des Schemas

$$(C_6H_5)_2{:}C{=}C{=}C{:}(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2{:}C(Na){-}C{-}C(Na){:}(C_6H_5)_2\,,$$

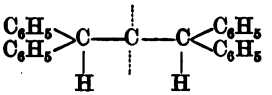
zu einer Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff führt. So einfach diese Problemstellung war, so hat uns ihre Verfolgung wegen des Auftretens zunächst sehr widerspruchsvoller Resultate unerwartete Mühe bereitet. Natrium wie Lithium reagieren mit dem Kohlenwasserstoff sehr prompt; die Reaktionsprodukte erweisen sich aber schon in bezug auf Farbe und Löslichkeit als durchaus verschieden. Die Umsetzung beider mit Wasser führt zu zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{27}H_{22}$, von denen der eine, nämlich der über die Natriumverbindung erhaltene, identisch ist mit dem bereits bekannten *1,1,3,3-Tetraphenyl-propylen-(1)* (Formel II). In der Annahme, daß dieses Propylen entstanden sein müsse aus einer Natrium-Additionsverbindung von der Formel I,

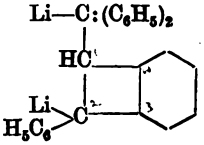
I $(C_6H_5)_2{:}C(Na){-}C(Na){=}C{:}(C_6H_5)_2$, II $(C_6H_6)_2{:}CH{-}HC{=}C{:}(C_6H_5)_2$,

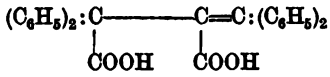
stellten wir zunächst die Untersuchung des Verlaufes der Natriumaddition zurück und setzten unsere oben begründeten Erwartungen, eine Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff zu finden, auf die Lithiumverbindung. Zwar schien es uns

Digitized by Google

von vornherein wenig wahrscheinlich, daß der noch unbekannte, aus der Lithiumverbindung erhältliche Kohlenwasserstoff (vom Schmelzpunkt 184°) der Formel des zweiwertigen Radikals (III) entsprechen könne, da diese Verbindung entgegen den aus dem Gebiet der Triarylmethyle stammenden Erfahrungen über Kohlenwasserstoffradikale recht stabil war und z. B. keineswegs Luftsauerstoff addierte. Es sind indessen irgendwelche substituierte, freie Methylene[1]) nicht bekannt, und man mußte sich deshalb in bezug auf das zu erwartende Verhalten vor Vorurteilen hüten. Erst langwierige Untersuchungen, über welche weiter unten das Nötigste gesagt werden soll, ließen uns erkennen, daß unser Lithiumderivat der Formel IV entsprach.

III 

IV 

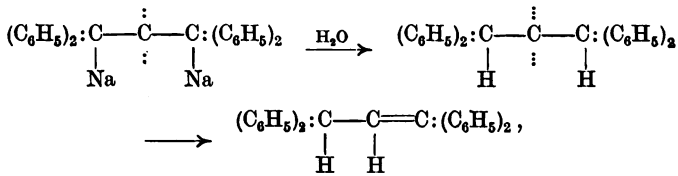
V 

Da in der Natriumverbindung des Tetraphenyllalens ein neuartiger Typus eines Alkalimetalladditionsproduktes vorlag, so wendeten wir nach der Aufklärung der Lithiumverbindung unsere Aufmerksamkeit doch auch dieser Verbindung wieder intensiver zu. Dabei stießen wir sogleich bei der Prüfung des Verhaltens der Natriumverbindung gegen Kohlendioxyd auf einen unlöslichen Widerspruch mit der oben gegebenen Formulierung (I). Eine Natriumverbindung der angeführten Konstitution hätte zu einer Dicarbonsäure V führen müssen, welche vielleicht zur Anhydridbildung große Neigung besitzen könnte, jedenfalls aber ein gewisses Maß von Stabilität haben müßte. Solcher sicheren Erwartung widersprach aber das Ergebnis unserer Beobachtungen durchaus. Zwar bildet sich bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Allen-di-

[1]) Die von Scheibler für seine Kohlenoxydderivate zum Teil gewählte Bezeichnung „substituierte Methylene" halten wir nicht für ganz passend, da wir Kohlenoxyd selbst nicht als Methylenderivat auffassen können.

Digitized by Google

natrium das Natriumsalz einer Dicarbonsäure, aber letzteres ebenso wie die daraus in Freiheit gesetzte Säure verhielt sich durchaus anomal. Brachte man nämlich das trockene Natriumsalz mit Wasser zusammen, so ging es zunächst glatt in Lösung. Nach kurzer Zeit aber schied diese Lösung stets das gut krystallisierte Natriumsalz einer Tetraphenylpropylen-*mono*-carbonsäure aus; d. h. eines der Carboxyle wird durch Wassereinwirkung glatt weghydrolysiert. Solch analogieloses Verhalten kann nur auf analogielose Konstitution zurückzuführen sein, und wir sehen uns deshalb veranlaßt, in dem Natriumadditionsprodukt des Tetraphenylallens tatsächlich die ursprünglich erwartete Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff anzunehmen. Der Umstand, der uns ursprünglich irre geführt hat, daß nämlich diese Substanz bei der Hydrolyse das gewöhnliche Tetraphenylpropylen liefert, steht mit solcher Annahme keineswegs im Widerspruch. Denn man kann ohne weiteres folgenden Reaktionsverlauf erwarten:

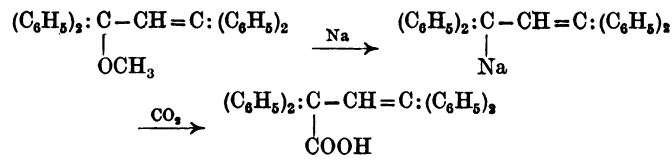


d. h., es ist durchaus natürlich, daß sich ein freies Di-benzhydrylmethylen zum Propylenderivat durch Verschiebung eines Atomes Wasserstoff stabilisiert.

Zur Deutung der Bildung der Tetraphenylpropylenmonocarbonsäure, in der wir einen Hauptbeweis für unsere Konstitutionsannahme bezüglich der Di-natriumverbindung sehen, war zunächst die Konstitutionsaufklärung nötig. Diese gelang eindeutig dadurch, daß wir *1,1,3,3-Tetraphenyl-1-methoxypropylen-(3)* mit Natrium nach der Methode von Ziegler und Thielmann[1]) spalteten und durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die so gebildete natriumorganische Verbindung eine in ihrer Konstitution als 1,1,3,3-Tetraphenyl-propylen-(3)-carbonsäure-(1) festgestellte Verbindung

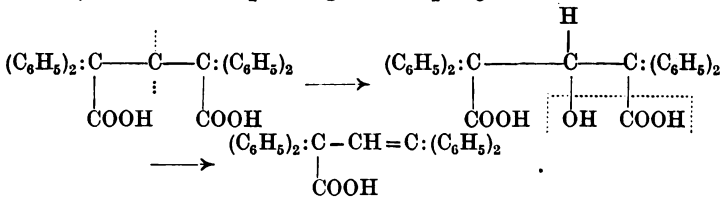
[1]) B. 56, 1740 (1923).

Digitized by Google



erhielten, welche sich als zweifellos identisch mit unserer Monocarbonsäure erwies. Auf Grund unserer Feststellung erklären wir uns die spontane Verwandlung der Dicarbonsäure in die Monocarbonsäure aus dem Zwangszustand, den offenbar das Vorhandensein eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms in dem Molekül bedeutet. Das Abstoßen der Carboxylgruppe, verbunden mit Anlagerung des Carboxylwasserstoffs in 2-Stellung, fassen wir dementsprechend als einen Vorgang der Stabilisierung des offenbar sehr labilen Moleküls auf.

Man könnte daran denken, anzunehmen, daß analog dem Verhalten des Diazoessigesters gegen Wasser, wo der intermediär freiwerdende Rest :CH·COOR sich durch die Aufnahme von Wasser unter Bildung von Glykolsäureester stabilisiert, auch unsere Verbindung die Elemente des Wassers am zweiwertigen Kohlenstoff aufnimmt und die Bildung der Tetraphenylpropylen-monocarbonsäure ein sekundärer Prozeß ist, nämlich Abspaltung von H_2CO_3.



Diese Betrachtungsweise scheint uns aber keinen Vorteil zu bieten, sondern in der unumgänglichen Annahme der Abspaltung von Kohlensäure eine unbewiesene Hypothese notwendig zu machen.

Über die Gründe, weshalb die Natriumaddition einerseits und die Lithiumaddition andererseits beim Tetraphenylallen so grundverschieden verlaufen, können wir natürlich keine bestimmte Behauptung aufstellen. Immerhin scheint uns diese Tatsache irgendwie mit unserer in den früher besprochenen Fällen (Kapitel 2 in Teil II) gemachten Beobachtung zu-

Digitized by Google

sammenzuhängen, nach welcher Natrium und Lithium bei ihrer Addition an Doppelbindungen konfigurativ verschiedene Substanzen zu bilden pflegen.

Während im allgemeinen gute Reaktionsfähigkeit eines Untersuchungsobjektes dessen Aufklärung nur erleichtern kann, bot im Falle des Tetraphenyl-allen-di-natriums die diesem eigene übergroße Reaktionsfähigkeit, wie sie alkaliorganische Verbindungen überhaupt besitzen, für die weitere Untersuchung große Schwierigkeiten. Denn durch die geradezu universelle Reaktionsfähigkeit der organisch gebundenen Natriumatome wird eigentlich bei allen Reaktionen die wesentlich mehr interessierende Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe völlig in den Hintergrund gedrängt. So läßt sich z. B. an unserer Verbindung nicht einmal feststellen, ob und in welchem Maße der Methylenkohlenstoff gegen Sauerstoff empfindlich ist; denn in Berührung mit Sauerstoff gibt Tetraphenyl-allen-dinatrium sofort Natriumperoxyd und Tetraphenylallen. Die von uns beobachteten Reaktionsverläufe finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Tetraphenylallen-di-natrium

Versuch Nr.	reagiert mit	unter Bildung von
8	CH_3J bei Zimmertemp.	$(C_6H_5)_2:C(CH_3)—CH=C:(C_6H_5)_2$
10	CH_3J bei höchst. $-20°$	$(C_6H_5)_2:C=C=C:(C_6H_5)_2$
11	$ClCH_2OCH_3$	$(C_6H_5)_2:C(CH_2.O.CH_3)—CH=C:(C_6H_5)_2$
13	$ClCOOCH_3$	$(C_6H_5)_2:C(COOCH_3)—CH=C:(C_6H_5)_2$
15	C_2H_5NCS	$(C_6H_5)_2:C(CS.NH.C_2H_5)—CH=C:(C_6H_5)_2$
16	$Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br$	$(C_6H_5)_2:C=C=C:(C_6H_5)_2$
18	Jod	$(C_6H_5)_2:C=C=C:(C_6H_5)_2$
	Quecksilber	keine Einwirkung

Digitized by Google

Als besonders bemerkenswert heben wir das Verhalten von Tetraphenylallennatrium gegen metallisches Quecksilber und das gegen Jodmethyl hervor. In allen Fällen, wo Natriumaddition in 1,2-Stellung stattfindet, haben wir festgestellt, daß das Metall sich der Verbindung durch Schütteln mit Quecksilber entziehen läßt. Das Tetraphenyl-allen-dinatrium dagegen gibt an Quecksilber das Natrium nicht nur nicht ab, sondern es bildet sich sogar beim Schütteln des Tetraphenylallens mit schwachprocentigem Natriumamalgam eine Addition, die nur in der Bildung der Triarylmethyl–Natrium-Verbindungen aus den freien Radikalen und Natriumamalgam ein Analogon besitzt. In diesem besonderen Verhalten unserer Natriumverbindung sehen wir eine neue Bestätigung unserer Auffassung über ihre Konstitution.

Was die Einwirkung von Jodmethyl anlangt, so ist dazu folgendes zu bemerken: Dialkaliverbindungen, welche die 2 Metallatome in 1,2- oder auf Grund einer Addition an konjugierten Doppelbindungen in 1,4-Stellung gebunden enthalten, reagieren mit Jodmethyl ausnahmslos unter Abstoßung des Metalls, ohne daß Methylierung erfolgt. So wird aus Dinatriumtetraphenyläthan glatt mit Jodmethyl Tetraphenyläthylen, Natriumjodid und Äthan gebildet, und in analoger Reaktion entsteht aus 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dinatriumbuten-(2) und Jodmethyl Tetraphenylbutadien, Natriumjodid und Äthan. Bringt man auf Tetraphenylallen-dinatrium das Jodmethyl bei einer Temperatur von höchstens -20^0 zur Einwirkung, so entsteht in analogem Reaktionsverlauf Tetraphenylallen. Die Einwirkung von Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur hingegen führt zu einem Monomethyl-tetraphenylpropylen, für welches wir die Konstitution $(C_6H_5)_2 : C(CH_3) \cdot CH = C : (C_6H_5)_2$ sicher erwiesen haben. Auch hier also gibt sich der besondere Charakter der Verbindung in einem analogielosen Reaktionsverlauf zu erkennen.

Was schließlich die Gründe betrifft, weshalb die substituierten Methylenmoleküle sich nicht paarweise zusammenschließen zum Hexen-Derivat

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2 : CNa—C—CNa : (C_6H_5)_2 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ (C_6H_5)_2 : CNa—C—CNa : (C_6H_5)_2 \end{array},$$

Digitized by Google

so erscheint uns die Annahme durchaus gerechtfertigt, daß dieselbe Ursache, welche die Natriumaddition mehrfach ungesättigter Verbindungen an mehr als einer Doppelbindung im gleichen Molekül verhindert, hier die Bildung eines an 4 Stellen Natrium enthaltenden Moleküles unmöglich macht.

Spezieller Teil.

(Mitbearbeitet von *Berta Benedikt* und *Alfred Wiegandt.*)

1. *Darstellung des Ausgangsmaterials.*

Das für unsere Versuche notwendige Tetraphenylallen haben wir stets nach der Methode von Vorländer und Siebert[1]) dargestellt. Die dabei gemachten Erfahrungen seien in der folgenden Vorschrift zusammengefaßt:

1. *Benzalacetophenon*[2]): 240 g Acetophenon, 210 Benzaldehyd und 200 ccm absoluter Alkohol werden gemischt und mit Eis gekühlt. Dazu wird ein mit Eis vorgekühltes Gemisch von 60 ccm 20-proc. methylalkoholischer Kalilauge und 70 ccm absolutem Alkohol portionsweise unter Umschütteln zugegeben. Dann wird noch so lange unter Kühlung mit Eiswasser geschüttelt, bis die bemerkbare Erwärmung verschwunden ist (etwa 15 Minuten), und geimpft. Hat sich ein Brei gebildet, so wird scharf abgesaugt. Mit dieser Portion wird alles vereinigt, was bei Zimmertemperatur noch aus der Mutterlauge ausfällt. Zur Reinigung wird alles auf dem Dampfbad in einer Schale in so viel gew. Alkohol aufgenommen, daß es sich eben löst, ohne vorher zu schmelzen, bei Zimmertemperatur unter Umrühren erkalten gelassen und abgesaugt. Die Mutterlauge wird zusammen mit 300 ccm zum Waschen der ersten Fraktion verwendeten 50-proc. Alkohols in Eis gestellt und der Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt. Beide Krystallisationen werden mit Wasser gewaschen und gut an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 300 g.

2. Das *Diphenyl-propiophenon*, nach Kohler[3]) dargestellt, wird am besten aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug nie soviel, wie von Kohler angegeben, sondern nur 45 g aus 54 g Benzalacetophenon.

3. Der *Tetraphenylpropylalkohol* wird aus 4,7 g Magnesium, 21 ccm Brombenzol und einer benzolischen Lösung von 42 g Diphenylpropiophenon gewonnen. Ausbeute an rohem Carbinol, das durch Impfen und Kratzen des beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibenden

[1]) B. **39**, 1024 (1906).

[2]) Vgl. die unzulänglichen Vorschriften von Claisen, B. **20**, 657 (1887) und Kostanecki, B. **29**, 1492 (1896).

[3]) Am. **29**, 354 (1903).

Digitized by Google

und mit etwas Benzin verriebenen Öls erhalten wird: 51 g. Umkrystallisieren aus Benzin.

4. *Tetraphenylpropylen*: 50 g Tetraphenylpropylalkohol werden mit einem Gemisch von 450 ccm rauchender Salzsäure und 550 ccm Wasser 4 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zerrieben, getrocknet und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ.

5. *Tetraphenylallen*: Bromieren des Tetraphenylpropylens durch Eintropfen von 8,6 ccm Brom in 15 ccm Chloroform in eine Auflösung von 55 g Propylen in 150 ccm Chloroform bei 18°, halbstündiges Stehenlassen und Abdestillieren des Chloroforms. Nach anderthalbstündigem Kochen des Rückstandes mit einer Auflösung von 140 g Ätzkali in 1 Liter Alkohol wird in Wasser gegossen, nach dem Absaugen getrocknet und portionsweise aus Benzin oder Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 42 g. Man erhält nur dann sofort ein farbloses, krystallines Produkt, wenn die alkoholische Kalilauge filtriert war.

Einwirkung von Natrium auf Tetraphenylallen.

In prompter Reaktion bildet der Kohlenwasserstoff in Äther mit Natrium eine rote Lösung, aus der sich das Additionsprodukt mitunter in Form metallisch glänzender Nädelchen abscheidet. Ebenso reagiert übrigens Kalium, das eine etwas blaustichigere Lösung liefert. Reaktionsdauer 3 Tage. (Bei erheblich längerer Einwirkung des Metalls tritt eine — undefinierte — Weiterveränderung des Moleküls ein.)

2. *Umsetzung mit Alkohol.* Auf Zusatz von Alkohol verschwand die Farbe sofort. Die ätherische Flüssigkeit hinterließ nach dem Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Trocknen mit Natriumsulfat beim Abdampfen des Äthers ein gelbes Öl, das beim Verreiben mit Petroläther krystallisierte. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert (Schmelzp. 125°) und als *Tetraphenylpropylen* durch Mischprobe erwiesen.

3. *Umsetzung mit Kohlendioxyd*: *Isolierung des Salzes* $(C_6H_5)_2 : C(CO_2Na) \cdot \overset{\vdots}{\underset{\vdots}{C}} \cdot C(CO_2Na) : (C_6H_5)_2$. Eine filtrierte Lösung der natriumorganischen Verbindung wurde mit trocknem Kohlendioxyd entfärbt und der erhaltene Niederschlag in der üblichen Weise isoliert. Die Natriumbestimmung der Substanz, die konzentrierte Schwefelsäure tief blaustichig rot

Digitized by Google

färbt, erwies, daß zwei COONa-Gruppen auf 1 Molekül Tetraphenylallen kamen.

0,1502 g, 0,1009 g, 0,0657 g Subst.: 0,0427 g, 0,0299 g, 0,0203 g Na_2SO_4.

$C_{29}H_{20}O_4Na_2$ Ber. Na 9,6 Gef. Na 9,2, 9,6, 10,0.

4. *Umsetzung mit Kohlendioxyd: Isolierung der Diphenyl-[β,β-diphenylvinyl]-essigsäure*, $(C_6H_5)_2:C(CO_2H)\cdot CH=C:(C_6H_5)_2$. Der weiße, eben beschriebene, mit Kohlendioxyd erhaltene Niederschlag wurde in dem überstehenden Äther suspendiert und diese Suspension vom Metall in Wasser abdekantiert. Dabei trat Lösung ein, sehr bald aber erfüllte sich die wäßrige Flüssigkeit mit prächtigen, weißen Nädelchen, die abfiltriert, gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurden. Sie stellen das mit 3 H_2O krystallisierende Natriumsalz der in der Überschrift formulierten Monocarbonsäure dar.

0,1683 g, 0,1993 g Substanz verloren bei zweistündigem Erhitzen in der Trockenpistole (Xylol) 0,0181; 0,0218 g an Gewicht.

$C_{28}H_{21}O_2Na + 3H_2O$ Ber. H_2O 11,59 Gef. H_2O 10,76, 10,94.

0,1502 g (entwässerte) Subst.: 0,4464 g CO_2; 0,0701 g H_2O.

$C_{28}H_{21}O_2Na$ Ber. C 81,5 H 5,1
Gef. „ 81,1 „ 5,2.

Aus dem Filtrat des Natriumsalzes konnte die freie Säure durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Mengen erhalten werden. Auch das in Wasser sehr schwer lösliche Trihydrat läßt sich glatt nach folgender Vorschrift in die Säure überführen: Es wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde die Lösung in Wasser filtriert, der Niederschlag abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Prachtvoll flimmernde, rechteckige Täfelchen vom Schmelzp. 179°, die weder mit konzentrierter Schwefelsäure noch mit Brom reagierten und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole getrocknet wurden (Toluol).

0,1652 g, 0,1690 g Subst.: 0,5221; 0,5324 g CO_2 und 0,0863; 0,0872 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O_2$ Ber. C 86,1 H 5,6
Gef. „ 86,2, 85,9 „ 5,8, 5,8.

Digitized by Google

Zur Konstitutionsaufklärung wurde die Säure auch durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Alkali-Spaltungsprodukt des Tetraphenylallyl-äthyl-äthers dargestellt. Die Struktur des Tetraphenylallylalkohols seinerseits ist durch die Methoden, nach denen er dargestellt wird, eindeutig gesichert. Er entsteht nämlich nach Ziegler[1]) aus Benzophenon und Diphenylvinyl-magnesiumbromid:

$(C_6H_5)_2 : CO + BrMgCH{=}C : (C_6H_5)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2 : C(OH).CH{=}C : (C_6H_5)_2$,

und nach unseren eigenen Beobachtungen aus β-Phenylzimtsäureester und Phenylmagnesiumbromid in normaler (1,2-) Reaktion:

$(C_6H_5)_2 : C{=}CH.COOR \xrightarrow{C_6H_5MgBr} (C_6H_5)_2 : C{=}CH.C(OH) : (C_6H_5)_2$.

5. *Darstellung des β-Phenylzimtsäure-äthylesters.* Die Kondensation von Benzophenon mit Bromessigester nahmen wir nach Posner[2]) vor, während die Wasserabspaltung aus dem Oxyester — den wir nur durch Verreiben mit viel Petroläther reinigten — nach Rupe[3]) mittels 85-proc. Ameisensäure erfolgte, jedoch mit folgender Abänderung: Nach dem Neutralisieren der mit Wasser verdünnten sauren Reaktionsmasse mittels fester Soda wurde zweimal ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das aus ihr hinterbleibende gelbliche Öl lieferte bei einmaliger Vakuumdestillation eine konstant unter 17 mm bei 207° (Badtemperatur 225°) siedende, farblose Flüssigkeit, die durch Analyse als der gesuchte, bisher unbekannte Ester erwiesen wurde.

0,1813 g Subst.: 0,5384 g CO_2, 0,1042 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2$	Ber.	C 81,0	H 6,3
	Gef.	„ 81,0	„ 6,4.

Die Ausbeute beträgt stets ziemlich genau 50 Proc. des angewandten Oxyesters.

6. *Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den β-Phenyl-zimtsäure-äthylester.* 21 g mit Äther verdünnter Ester wurden zu einer aus 5 g Magnesium und 22 ccm (= 33 g) Brombenzol bereiteten Grignardlösung tropfen gelassen. Nach Aufhören der lebhaften Reaktion wurde 2 Stunden gekocht und über Nacht stehengelassen. Dabei schieden sich unter der gelbroten Flüssigkeit gelbliche Krystalldrusen aus. Nach

[1]) Ziegler, A. **434**, 75 (1923). Vgl. Vorländer u. Siebert B. **39**, 1034 (1906).

[2]) J. pr. [2] **82**, 439 (1910).

[3]) A. **395**, 141 (1913). Vgl. B. **40**, 4539 (1907).

Digitized by Google

der Zersetzung mit verdünnter Säure fiel ein Teil des Reaktionsproduktes direkt aus, ein Teil hinterblieb beim Abdestillieren des Äthers als fester Rückstand. Beide Portionen gaben dieselbe Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure: Violettrot, beim Stehen in Gelbrot übergehend, also die Reaktion des Tetraphenylallens. Durch Umkrystallisieren aus Benzin wurden (16 g) glitzernde Stäbchen und langgestreckte Tafeln erhalten, die entsprechend dem Tetraphenylallylalkohol bei 140° schmolzen und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurden.

0,1856 g Subst.: 0,6064 g CO_2, 0,1067 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 89,5	H 6,1
	Gef.	„ 89,1	„ 6,4.

7. *Spaltung des Tetraphenylallyl-äthyl-äthers und Umsetzung mit Kohlendioxyd.* Der Äther wurde nach Ziegler[1]) folgendermaßen dargestellt. 10 g Tetraphenylallylalkohol wurden in 145 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die (eventuell filtrierte) Lösung wurde mit einer Mischung von 1,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm absolutem Alkohol stehengelassen. Bald entfärbte sich die Lösung und schied wollige Nädelchen aus, die aus etwas ammoniakhaltigem Alkohol umkrystallisiert wurden und dann bei 104° schmolzen.

Die Spaltung mit Natrium führt zu einem ziegelroten Pulver. Einwirkung von Kohlendioxyd und Aufarbeitung (wie in Versuch 4) führte zu den seidenglänzenden Nadeln des Trihydrats des diphenyl-[β,β-diphenylvinyl]-essigsauren Natriums, aus dem die Säure in der beschriebenen Weise gewonnen wurde. Identifizierung durch Mischprobe.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen, mit dem Tetraphenylallen-dinatrium, die schon in der Tabelle auf S. 232 zusammengefaßt sind, haben wir stets Parallelversuche mit dem Spaltungsprodukt des Tetraphenylallyl-äthyl-äthers ausgeführt, die einerseits in außerordentlich charakteristischer Weise die eigenartige Natur des Tetraphenylallen-natriums beleuchten, andererseits aber auch zum Teil Vergleichsmaterial von erwünscht eindeutiger Konstitution lieferten. Auch über diese Versuche sei eine kleine tabellarische Übersicht gegeben.

[1]) A. **434**, 75 (1923).

Digitized by Google

Tabelle 2.

1-Natrium-1,1,3,3-tetraphenyl-propylen-(2), $(C_6H_5)_2:C(Na)—CH=C:(C_6H_5)_2$

Versuch Nr.	reagiert mit	unter Bildung von
9	CH_3J bei Zimmertemp.	$(C_6H_5)_2:C(CH_3)—CH=C:(C_6H_5)_2$
10	CH_3J bei -20^0	$(C_6H_5)_2:C(CH_3)—CH=C:(C_6H_5)_2$
12	$ClCH_2OCH_3$	$(C_6H_5)_2:C(CH_2OCH_3)—CH=C:(C_6H_5)_2$
14	C_2H_5NCS	$(C_6H_5)_2:C(CSNHC_2H_5)—CH=C:(C_6H_5)_2$
17	$Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br$	$(C_6H_5)_2:C(CH_2.CH_2.CH_2Br)—CH=C:(C_6H_5)_2$
19	Jod	einem Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{22}$ unbekannter Struktur

8. *Einwirkung von Jodmethyl auf Tetraphenylallen-dinatrium bei Zimmertemperatur*: *1,1,3,3-Tetraphenyl-buten-(1)* (Formel a auf Seite 240).

Allen-natrium wurde bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung mit Jodmethyl versetzt. Das aus dem Äther hinterbleibende, zähe Öl, das von konzentrierter Schwefelsäure nur schmutzig braun gefärbt wurde, wurde in wenig Aceton aufgenommen und der aus rechteckigen Täfelchen bestehende, beim Reiben mit dem Glasstab entstehende Niederschlag abgesaugt und aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert.

Prismen vom Schmelzp. 111°, die zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Benzol) getrocknet wurden.

0,0895 g, 5,105 mg Subst.: 0,3055 g, 17,440 mg CO_2 und 0,0568 g, 3,17 mg H_2O.

$C_{28}H_{24}$ Ber. C 93,3 H 6,7
Gef. „ 93,1, 93,2 „ 7,1, 6,9.

0,0295 g Substanz in 0,0687 g Campher: Depression 5,0°.

$C_{28}H_{24}$ Ber. 360 Gef. 344.

Digitized by Google

Wie die entsprechende Säure entfärbte der Kohlenwasserstoff auffallenderweise Brom nicht; ebensowenig ließ er sich hydrieren.

Versuch der katalytischen Hydrierung: 0,5 g wurden in 10 ccm siedendem Propylalkohol gelöst und nach Zusatz von 0,5 g gut wirksamem Katalysator 3 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Nach der Filtration wurden beim Erkalten wollige Krystalle erhalten, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe (111°) als Ausgangsmaterial erwiesen wurden. Das ist um so auffälliger, als das doch ganz analog gebaute *9-[β,β-Diphenylvinyl]-9-äthyl-xanthen* (b)

(a) $(C_6H_5)_2:\underset{\dot{C}H_3}{C}—CH=C:(C_6H_5)_2$, (b) $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}—CH=C:(C_6H_5)_2$,

sich unter denselben Bedingungen glatt hydrieren läßt.

Katalytische Hydrierung des Xanthen-Derivats[1]: 2 g wurden mit 2 g Katalysator in 40 ccm Propylalkohol drei Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Das Filtrat wurde auf dem Dampfbad eingedunstet, wobei sich schon in der Hitze lange Prismen abschieden, die auf Schamotte abgepreßt und aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Wunderbar irisierende, regelmäßige Tetraeder vom Schmelzp. 118—119°. Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmelzp. 129—130°) 95—100°. Schwefelsäure wird, genau wie vom Ausgangskohlenwasserstoff, zunächst nicht, beim Stehen fluorescierend gelbgrün gefärbt. Trocknung: 2 Stunden in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit).

0,2076 g Subst.: 0,6807 g CO_2, 0,1279 g H_2O.

$C_{29}H_{26}O$	Ber.	C 89,2	H 6,7
	Gef.	„ 89,4	„ 6,9.

9. *Einwirkung von Jodmethyl auf 1-Natrium-1,1,3,3-tetraphenyl-propylen.* Das Spaltprodukt aus 5 g Tetraphenylallyläthyl-äther wurde mit 3 ccm (ber. 2 g) Jodmethyl versetzt — es trat momentane Entfärbung ein — und die gelbliche Lösung nach dem Stehen über Nacht aufgearbeitet. Das hinterbleibende farblose Öl wurde mit Methylalkohol schnell krystallin. Aus

[1]) Darstellung nach Ziegler, A. 434, 62 (1923).

Digitized by Google

Benzin rechtwinklige Prismen vom Schmelzp. 110°. Mischprobe mit dem Kohlenwasserstoff aus Versuch 8. 110—111°.

10. *Einwirkung von Jodmethyl auf Tetraphenylallen-dinatrium bei −20°.* Zur vom überschüssigen Natrium abdekantierten Lösung von Allen-natrium, die auf −20° abgekühlt worden war, wurden 5 ccm Jodmethyl (ber. 2 ccm) zugesetzt. Erst innerhalb einer Stunde trat Entfärbung ein. Die Röhre wurde zugeschmolzen und allmählich auf Zimmertemperatur gebracht. Der Ätherrückstand war fest und farblos. Aus Benzin Stäbe, die für sich und mit Tetraphenylallen gemischt bei 164° schmolzen.

Das Tetraphenylallyl-äthyläther-Spaltungsprodukt entfärbte sich auf Zusatz von Jodmethyl auch bei −20° sofort und lieferte wieder den Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 111°.

Daß in letzterem tatsächlich nur *eine* Methylgruppe vorhanden ist, zeigten die Versuche mit Chlormethyläther. Das bei diesem erhaltene Produkt erlaubte infolge des miteintretenden Sauerstoffatoms eine eindeutige Entscheidung durch die Analyse.

11. *Einwirkung von Chlormethyläther auf Tetraphenylallen-dinatrium.* Als zu der aus 5 g Allen bereiteten Lösung 3 ccm Chlormethyläther gesetzt wurden, trat heftiges Aufsieden ein; beim Eindampfen der Flüssigkeit hinterblieben zähe Schmieren. Diese wurden in wenig Aceton gelöst und, nachdem nach etwa 2 Stunden eine geringe Menge eines ausgefallenen gelben Pulvers (Schmelzp. 273°; unlöslich in Xylol, Cumol, Anisol, Amylalkohol; Schwefelsäure färbt in der Kälte nicht, in der Hitze blutrot mit blaustichigem Ablauf) abgesaugt worden war, über Nacht im Eisschrank stehengelassen. Dabei schieden sich prächtig irisierende Krystalle aus, die aus wenig Benzin oder Propylalkohol in Form schräg abgeschnittener, prismatischer Täfelchen erhalten wurden, Schwefelsäure nur mißfarben gelblichrot färbten und bei 124° schmolzen. Die Mischung mit Tetraphenylpropylen (Schmelzpunkt 125°) fiel, bei 100° ins Bad gebracht, zu einer trüben Flüssigkeit zusammen. Trocknung: 2 Stunden in der Trockenpistole (Wasser). 1,1,3,3-Tetra-phenyl-4-methoxy-buten-(1).

Digitized by Google

0,1713 g Subst.: 0,5622 g CO_2, 0,1064 g H_2O.

$C_{29}H_{26}O$	Ber.	C 89,2	H 6,7
	Gef.	„ 89,5	„ 6,9.

12. *Einwirkung von Chlormethyläther auf 1-Natrium-1,1,3,3-tetraphenyl-propylen.* Das Spaltprodukt (aus 3 g Äther) wurde mit 2 ccm Chlormethyläther umgesetzt. Es hinterblieb aus dem Äther ein Öl, das stark nach Formaldehyd roch und, mit Aceton gemischt, beim Stehen fast quantitativ erstarrte. Aus Propylalkohol Stäbe vom Schmelzp. 125°. Mischprobe mit dem Körper aus Versuch 11. 125°.

Katalytische Hydrierung des Produkts: Im Gegensatz zu dem methylierten Körper ließ sich die beschriebene Substanz glatt hydrieren. 1 g wurde mit 0,5 g Katalysator versetzt und in 10 ccm Propylalkohol 3 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Das Filtrat wurde eingedampft und der glasige Rückstand mit Benzin über Nacht stehengelassen, wobei er in prismatischen Tafeln und Säulen von rhombischem Grundriß erstarrte. Aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, wurde das Hydrierungsprodukt rein vom Schmelzp. von 87,5—89° erhalten; es wurde zur Analyse 2 Stunden wie hier üblich (Aceton) getrocknet.

0,0737 g Subst.: 0,2389 g CO_2, 0,0472 H_2O.

$C_{29}H_{28}O$	Ber.	C 88,8	H 7,2
	Gef.	„ 88,4	„ 7,2.

13. *Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Tetraphenylallen-dinatrium.* Allen-natrium (aus 5 g Allen) reagierte mit 2,5 ccm Chlorkohlensäuremethylester unter Erwärmung. Die weinrote Lösung wurde zur Vervollständigung der Reaktion 12 Stunden sich selbst überlassen und hinterließ beim Abdampfen ein rotes Öl, das — der reine Körper tut dies nicht mehr — Schwefelsäure in der Aufsicht metallisch grün, in der Durchsicht tief rot färbte und mit Methylalkohol zunächst teigig wurde, dann aber beim Kratzen herrliche Krystalle lieferte. Sie wurden abgesaugt und aus wenig Benzin umkrystallisiert. Wir erhielten auf diese Weise 2 Krystallarten, große, irisierende Würfel und Quadern, sowie seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Beide sind jedoch nur polymorphe Modifikationen derselben Substanz. Sie wurden durch

Digitized by Google

Auslesen der aus einer langsam (im Dewargefäß) erkalteten Lösung abgeschiedenen Krystallmasse getrennt und schmolzen jede für sich und im Gemisch miteinander bei 117—118°. Jede Art konnte durch Krystallisation aus Benzin in ein Gemisch beider Arten übergeführt werden.

0,2013 g Subst.: 0,6328 g CO_2, 0,1089 g H_2O.

$C_{29}H_{24}O_2$	Ber.	C 86,1	H 5,9
	Gef.	„ 85,7	„ 6,0.

Derselbe Körper wurde erhalten, als 0,2 g der aus Tetraphenylallen-natrium erhaltenen Säure mit Diazomethan (aus 1 ccm Nitrosomethylurethan) verestert wurden. Das beim Abdunsten der Lösung im Vakuumexsiccator erhaltene Öl krystallisierte beim Berühren mit dem Glasstab sofort. Aus Benzin wurde wieder das charakteristische Krystallgemisch vom Schmelzp. 117° erhalten.

14. *Einwirkung von Äthylsenföl auf 1-Kalium-1,1,3,3-tetraphenyl-propylen* (Formel siehe Tab. 2 auf S. 239). Das Kaliumderivat aus 3 g Tetraphenylallyl-äthyl-äther wurde mit 1 ccm (ber. 0,7 g) Äthylsenföl versetzt. Es fielen kurze, dicke Stäbchen aus, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwanden. Aus der ätherischen Lösung hinterblieb ein rötliches Öl, das beim Abkühlen und Reiben mit Methylalkohol zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert. Sternförmig gruppierte, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 171—173°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrocknet wurden.

0,2377 g Subst.: 6,4 ccm N_2 (20°, 758 mm).

$C_{30}H_{27}NS$	Ber.	N 3,2
	Gef.	„ 3,1.

15. *Einwirkung von Äthylsenföl auf Tetraphenyl-allen-dinatrium.* Zu Allen-natrium (aus 5 g) wurden 2,5 ccm Äthylsenföl gegeben. Es trat langsam Reaktion ein, die Lösung wurde zuerst braunviolett, dann hell braungelb, während sich ein brauner Niederschlag ausschied. Dieser löste sich auf Zusatz von Wasser. Das aus dem Äther hinterbleibende Öl erstarrte beim Reiben, besonders nach Zusatz von etwas

Digitized by Google

Aceton, schnell zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Benzin gewaschen wurde. Aus Benzin prismatische Stäbe und gestreckte Täfelchen. Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem in Versuch 14. erhaltenen Produkt: 173°.

In einem Falle jedoch wurde bei derselben Reaktion — in nicht reproduzierbarer Weise — als Umsetzungsprodukt Tetraphenylallen erhalten, das durch Mischprobe identifiziert werden konnte.

16. *Einwirkung von Trimethylenbromid auf Tetraphenylallen-dinatrium.* Tetraphenylallen-dinatrium wurde mit der berechneten Menge Trimethylenbromid versetzt. Die Lösung wurde zuerst braunviolett, dann — etwa in einer halben Stunde — gelblich. Der rötliche, feste Ätherrückstand wurde aus Benzin umkrystallisiert, er schmolz für sich und mit Tetraphenylallen gemischt bei 164°.

Der Reaktionsmechanismus wird verständlich, wenn man bedenkt, daß nach Zelinsky[1]) Trimethylenbromid von Magnesium zum größten Teil in Trimethylen bzw. Propylen übergeführt wird. Er entspricht folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_2:C(Na)—\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{C}}—(Na)C:(C_6H_5)_2 + Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_2:C{=}C{=}C:(C_6H_5)_2 + 2NaBr + C_3H_6\,.$$

17. *Einwirkung von Trimethylenbromid auf 1-Natrium-1,1,3,3-tetraphenyl-propylen.* Das Spaltprodukt aus 3 g Tetraphenylallyl-äthyl-äther wurde mit 1 ccm (ber. 0,8 ccm) Trimethylenbromid versetzt. Es trat schnelle Entfärbung ein. Das nicht krystallisierende, aus dem Äther hinterbleibende Öl wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei ein zähes, in Aceton spielend lösliches Harz hinterblieb. Beim Stehen mit Methylalkohol krystallisierte es alsbald. Aus Benzin einheitliche große Quadern vom Schmelzp. 120—121°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Benzol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden. Es ergab sich, daß 1 Mol. alkaliorganische Verbindung mit 1 Mol. Trimethylenbromid unter

[1]) B. 40, 3049 (1907).

Digitized by Google

Austritt von 1 Mol. Natriumbromid reagiert hatte (Formel s. Tabelle 2, Seite 239).

4,000 mg Subst.: 0,673 mg Brom.

$C_{30}H_{27}Br$ Ber. Br 17,13 Gef. Br 16,88.

18. *Einwirkung von Jod auf Tetraphenyl-allen-dinatrium.* Zur Umsetzung mit Jod wurde die Allen–Natriumlösung in 2 Teile geteilt. Der eine wurde mit Wasser versetzt, um nachzuweisen, daß kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr vorhanden war. In der Tat bestand der krystallisierte Ätherrückstand dieses Teiles aus reinem Tetraphenylpropylen. Die andere Hälfte wurde mit benzolischer Jodlösung bis zum Bestehenbleiben der Jodfarbe versetzt, mit wäßrigem Natriumthiosulfat gewaschen und eingedampft. Das hinterbleibende Öl gab die Schwefelsäurereaktion des Tetraphenylallens, und erstarrte beim Verreiben mit Methylalkohol sofort. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit reinem Tetraphenylallen 164°.

19. *Einwirkung von Jod auf 1-Natrium-1,1,3,3-tetraphenyl-propylen.* Das Spaltprodukt aus 3 g Tetraphenyl-allyl-äthyl-äther wurde mit benzolischer Jodlösung versetzt. Dabei wurde die Flüssigkeit zunächst grün, dann braun. Sie wurde sofort mit wäßrigem Thiosulfat entfärbt und hinterließ ein Öl, das mit Aceton allmählich krystallisierte. Aus wenig Benzin erhielten wir riesige, glasklare Prismen und Oktaeder, die bei 129—130° schmolzen, Schwefelsäure nicht färbten und halogenfrei waren. [Die Mischprobe mit Tetraphenylpropylen (125°) schmolz unscharf bei 120°, die mit dem 1,1,3,3-Triphenyldihydroinden vom Schmelzp. 133° bei 110—115°.] Trocknung: 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol).

4,926 mg Subst.: 16,790 mg CO_2, 2,94 mg H_2O.

$C_{27}H_{22}$ Ber. C 93,6 H 6,4
Gef. „ 93,0 „ 6,7.

Der Analyse nach lag ein Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{22}$ vor, dessen Konstitution uns nicht weiter interessierte, der aber ein Disproportionierungsprodukt des mit Jod fraglos primär entstehenden Tetraphenylallyls sein durfte und vielleicht eines der cis-trans-isomeren Triphenyldihydroindene ist.

Digitized by Google

Als Abschluß unserer Versuche haben wir noch die aus dem Tetraphenylallen und dem Tetraphenylallyl-äthyl-äther erhaltenen natrium-organischen Produkte in Substanz isoliert.

Die metallglitzernden Blättchen des Allen-natriums, die bei langem Stehen der konzentrierten alkaliorganischen Lösung bei 0° erhalten wurden, zerfielen beim Trocknen in ein blauschwarzes Pulver.

0,1208 g, 0,1278 g Subst. verbrauchten 6,09, 6,48 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.
$C_{27}H_{20}Na_2$ Ber. Na 11,8 Gef. Na 11,6, 11,7.

Das aus Tetraphenyl-allyläthyl-äther gebildete Produkt wurde aus seiner ätherischen Lösung mittels Petroläther gefällt und bildete ein schwarzrotes Pulver.

0,1436 g Substanz verbrauchten 3,6 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.
$C_{27}H_{21}Na$ Ber. Na 6,3 Gef. Na 5,8.

Einwirkung von Lithium auf Tetraphenylallen.

Bei allen unseren Versuchen wurden 10 g Tetraphenylallen in 250 ccm Äther mit 5 g blanken Lithiumschnitzeln 3 Tage geschüttelt. Die Reaktion setzte schon nach wenigen Minuten ein und führte zu einer tiefvioletten Lösung, in der dann gewöhnlich ein großer Teil der lithiumorganischen Verbindung ungelöst und suspendiert blieb.

20. *Umsetzung mit Alkohol*: *1-Benzhydryl-2-phenyl-3,4-benzocyclobutan* (IV auf S. 229.). Das Additionsprodukt wurde vom überschüssigen Metall durch Dekantieren getrennt und unter guter Eiskühlung sehr vorsichtig mit Alkohol zersetzt, da infolge des in der Flüssigkeit suspendierten Lithiumstaubes sehr heftige Reaktion eintritt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure, sodann mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Trocknen auf 40 ccm eingeengt. Beim Abkühlen schieden sich jetzt 5g eines Reaktionsproduktes vom Schmelzp. 181° ab. Bei weiterem Einengen erhält man noch 1,5 g vom Schmelzp. 174°, die durch Krystallisation aus Benzin gereinigt werden müssen, neben reichlichen Mengen undefinierter Schmieren. Aus Benzin krystallisiert der Kohlenwasserstoff in charakteristischen runden, an der Wand haftenden Drusen; er schmilzt in reinstem Zustande bei 184°.

Digitized by Google

0,2070 g Subst.: 0,7065 g CO_2, 0,1180 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,1	„ 6,4.

0,2364 g Substanz in 20,27 g Benzol: Depression 0,183°.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	346	Gef. 325.

Eine charakteristische Reaktion des neuen Körpers ist die mit konzentrierter Schwefelsäure. Letztere färbt sich beim Eintragen einiger Kryställchen zunächst schwach rosa; beim längeren Stehen geht diese Farbe aber in ein leuchtendes, blaustichiges Blutrot über. Die blutrote Färbung tritt sofort auf, wenn man der Schwefelsäure einen Tropfen rauchender Salpetersäure zusetzt. Besonders schön wird durch folgenden Versuch die Tatsache verdeutlicht, daß die Halochromieerscheinung nicht der Substanz selber, sondern einem Oxydationsprodukt eigentümlich ist: Während man z. B. bei Triarylcarbinolen am besten die Halochromieeffekte erhält, wenn man ihre Eisessiglösung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt unser Kohlenwasserstoff unter diesen Bedingungen auch beim längeren Stehen überhaupt keine Farbreaktion; diese tritt jedoch sofort auf, wenn man der Eisessiglösung eine Spur rauchender Salpetersäure zufügt. Leider ließ sich trotz mannigfacher Versuche der Träger der auffallenden Halochromieerscheinung nicht fassen. Überhaupt haben uns die weitaus meisten Versuche, durch die üblichen Methoden eine Verwandlung unseres Kohlenwasserstoffs in bekannte Produkte zu erreichen, enttäuscht. Wir möchten daher nur diejenigen Versuche wiedergeben, die uns einen eindeutigen Schluß auf die Konstitution unserer Verbindung zu erlauben scheinen.

21. *Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 184°.* Die Reaktion mit Brom verlief sehr uneinheitlich. Es wurde bei einer Bromtitration festgestellt, daß pro Mol des Kohlenwasserstoffs weniger als 1 Mol Brom verbraucht wurde.

1,578 g Substanz wurden in Chloroformlösung mit 0,7290 g (ber. Menge) Brom versetzt. Als nach einigem Stehen der dunkelroten Flüssigkeit das überschüssige Brom in der üblichen Weise durch Rücktitration bestimmt wurde, ergab sich, daß nur 0,6461 g = 88,7 Proc. d. Th. verbraucht waren.

Digitized by Google

Diesem Eindruck entsprach der Versuch, das Bromprodukt zu isolieren, der folgendermaßen verlief: 3 g Substanz wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Kältemischung mit der auf 1 Mol berechneten Menge des Halogens, ebenfalls in chloroformischer Lösung, versetzt. Die ersten Anteile der Bromlösung entfärbten sich rasch. Bald aber nahm die Flüssigkeit eine immer tiefere Färbung an, und, nachdem etwa zwei Drittel der Bromlösung zugefügt waren, konnte eine weitere Entfärbung nicht mehr wahrgenommen werden, da die Flüssigkeit blutrot war; wohl aber konnte deutlich Bromwasserstoffentwicklung festgestellt werden. Als alles Brom zugefügt war, wurde das Chloroform auf dem Wasserbade abgedampft. Der schwarze, teerige Rückstand wurde in einem Alkohol–Acetongemisch aufgenommen. Die Lösung lieferte beim Erkalten dunkelgelbe Flocken, welche zwar durch Kochen ihrer Lösung mit Tierkohle heller wurden, aber sichtlich auch dann noch nicht rein waren. Eine Reinigung konnte jedoch durch folgende Behandlung erreicht werden: Das hellgelbe Pulver wurde mit etwas kaltem Aceton digeriert, das die Verunreinigungen aufnahm, während ein farbloser Körper hinterblieb. Dieser ließ sich nun durch Umkrystallisieren aus wenig Aceton oder aus Benzin in Form prächtiger, farbloser Nadeln erhalten. Freilich war die Ausbeute an solchem reinen Endprodukt nur recht schlecht, nämlich 0,4 g. Die reine Substanz, von der konzentrierte Schwefelsäure momentan tiefrot gefärbt wurde, schmolz bei 212° unter Braunfärbung und lebhafter Zersetzung. Ihre Analysen ließen erkennen, daß in jedes Molekül des Kohlenwasserstoffs durch Substitution 3 Atome Brom eingetreten waren.

0,0862 g, 0,2410 g Subst.: 0,0822 g, 0,2282 g AgBr.

$C_{27}H_{19}Br_3$ Ber. Br 41,1 Gef. Br 40,6, 40,3.

22. *Einwirkung von Natrium auf den Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 184°.* Bei der Einwirkung von Natriumpulver auf den Kohlenwasserstoff — Lithium verhielt sich ganz ebenso — entstand im Verlauf einiger Stunden eine blutrote Lösung, deren Aufarbeitung (nach 4tägigem Schütteln) mit Wasser als faßbares Produkt nur Ausgangsmaterial lieferte.

Digitized by Google

Dieses hinterblieb aus dem Äther als gelbes Öl, das beim Anreiben mit Benzin krystallinisch erstarrte.

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die rote Lösung zeigte, was schon aus deren Umsetzung mit Alkohol geschlossen werden kann, daß nicht Addition, sondern Substitution eines Wasserstoffatoms erfolgt war. Die Umsetzung mit Kohlendioxyd lieferte nämlich ein farbloses Salz, dessen wäßrige Lösung auf Zusatz von Säure die entsprechende Carbonsäure als voluminöse, gelblichweiße Fällung abschied. Sie wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet und in heißem Methylalkohol aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich alsbald farblose Kryställchen ab — aus der Mutterlauge konnte nur schmierige Substanz isoliert werden —, die bei 300° noch nicht geschmolzen waren, so daß ein Kriterium der Reinheit nicht vorhanden war. Ihre Analyse zeigte jedoch mit genügender Sicherheit, daß eine Säure $C_{27}H_{21}\cdot COOH$ in nicht ganz reiner Form vorlag.

0,1041 g Subst.: 0,3239 g CO_2, 0,0583 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O_2$	Ber.	C 86,1	H 5,6
	Gef.	„ 84,9	„ 6,3.

Läßt man Lithiumäthyl auf eine benzolische Lösung des Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 184° einwirken, so erhält man unter Gasentwicklung die tiefrote Lösung der Substitutionsverbindung. Es findet offenbar folgende Reaktion statt:

$$C_{27}H_{22} + LiC_2H_5 \longrightarrow C_{27}H_{21}Li + C_2H_6 .$$

23. Bei der *katalytischen Hydrierung* unseres Kohlenwasserstoffs werden 6 Wasserstoffatome aufgenommen: 3 g Substanz wurden in 100 ccm Propylalkohol mit 10 g Palladium–Bariumsulfat unter Durchleiten eines raschen Wasserstoffstromes 6 Stunden gekocht. Die heiß filtrierte Lösung schied nach mehrstündigem Stehen langsam schiffchenförmige Krystalle aus, die durch einmaliges Umkrystallisieren aus Propylalkohol in Form schöner Nädelchen vom Schmelzp. 170° erhalten wurden.

0,1323 g Subst.: 0,4460 g CO, 0,0974 g H_2O.

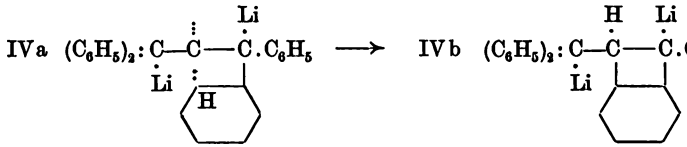
$C_{27}H_{28}$	Ber.	C 92,0	H 8,0
	Gef.	„ 91,9	„ 8,2.

Digitized by Google

Aus den vorstehenden Angaben folgt zunächst, daß ein Benzolkern, nämlich derjenige, welcher die 6 Wasserstoffatome aufnimmt — wohl nur so ist diese merkwürdige Zahl zu erklären — anders gebunden sein muß als die drei anderen. Man wird in der Annahme nicht irre gehen, daß es ein irgendwie kondensierter Ring ist. Andererseits tritt Substitutionsfähigkeit eines Wasserstoffatoms in einem Kohlenwasserstoff durch Alkalimetall nach unseren Erfahrungen (vgl. Tetraphenylpropylen, S. 51, 1,2,3-Triphenyl-inden, S. 254 u. 259, 1,1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen, S. 33 u. 50) nur dann auf, wenn an dem entsprechenden Kohlenstoffatom zwei Phenyle und eine ungesättigte Gruppe sitzen. Es muß also zunächst der Benzhydrylrest im Molekül vorhanden sein. Da eine Doppelbindung als ungesättigte Gruppe wegen des Verlaufs der katalytischen Hydrierung nicht in Frage kommt, bleibt ein Ring mit wenig Gliedern, der nach der Spannungstheorie der Doppelbindung valenzchemisch ähnlich ist, als vierter Ligand des Benzhydryl-Kohlenstoffatoms. Man wird so zu der schon im theoretischen Teil angegebenen Formel IV b (siehe unten; H statt Li) geführt.

Die Spannung im Vierring erklärt auch den besonderen Zustand des mit ihm kondensierten Benzolrings, der tatsächlich eine exzeptionelle Stellung einnimmt. Hydrinden nämlich wird nach Eijkman[1]) erst bei Anwendung der Methode von Sabatier und Senderens zum Inden-octahydrid durchhydriert.

Gleichzeitig sind auch drei substituierbare Wasserstoffatome vorhanden, wie durch den Verlauf der Bromierung verlangt wird. Die Einwirkung des Lithiums auf das Tetraphenylallen verläuft demnach gemäß folgendem Schema:

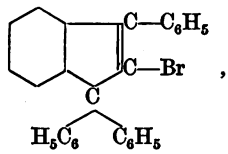


Zu sagen wäre noch ein Wort über die Schwefelsäurereaktion des Kohlenwasserstoffs. Wir glauben, daß sie nicht nur einer

[1]) C. **1903** (2), 989.

Digitized by Google

Oxydation — was uns bewiesen zu sein scheint —, sondern auch einer Umlagerung ihre Entstehung verdankt. Wir fanden nämlich bei synthetischen Versuchen, über die noch zu berichten sein wird, daß die Farbe völlig identisch ist mit der Halochromiefarbe des 1,2,3-Triphenyl-indenols-(1). Wir möchten dies um so weniger für einen Zufall halten, als auch das *1,1,3-Triphenyl-2-brom-inden*[1])



allerdings erst in der Siedehitze, dieselbe Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure gibt, eine Erscheinung, die gleichfalls nur durch eine durchgreifende Umlagerung zu deuten ist.

24. *Einwirkung von Jod und von Quecksilber auf das Tetraphenyl-allen-dilithium*: *Kohlenwasserstoff*, $C_{27}H_{20}$ *vom Schmelzpunkt 186°*. Hätte das metallorganische Produkt die Formel IVa (vorige Seite) des obigen Schemas, so hätte zweifellos Tetraphenylallen bei der Einwirkung von Jod oder von Quecksilber zurückgebildet werden müssen. Da dies jedoch nicht der Fall ist, kann die Bildung des kondensierten Cyclobutanrings nicht erst bei der Hydrolyse eintreten, das obige Schema besteht also völlig zu Recht.

Zu der Lösung bzw. Suspension der lithiumorganischen Verbindung wurde benzolische Jodlösung bis zum Bestehenbleiben der Farbe gegeben. Dann wurde die ätherische Lösung zur Entfernung des überschüssigen Halogens mit Thiosulfat durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Ätherrückstand stellte eine zähe, dunkle Schmiere dar, die beim Verreiben mit Eisessig in ein graues Pulver überging. Letzteres wurde scharf abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und wiederholt aus einem Gemisch gleicher Teile Benzin und Toluol umkrystallisiert. In reinem Zustande krystallisierte der bei 186° schmelzende Kohlenwasserstoff, der konz. Schwefel-

[1]) **Vorländer und Siebert, B. 39, 1029 (1906).**

Digitized by Google

säure beim Erhitzen nur grau mit einem Stich ins Rotviolette färbte, am schönsten aus Propylalkohol (langgestreckte Rechtecke und Rhomboeder) oder aus Amylalkohol (radial angeordnete, lange Stäbe).

0,1108 g Subst.: 0,3811 g CO_2, 0,0602 g H_2O.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 93,8	„ 6,1.

0,2145 g Substanz in 19,5 g Benzol: Depression 0,175°.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	344	Gef. 321.

Die aus 5 g Tetraphenylallen durch dreitägiges Schütteln mit Lithium erhaltene Additionsverbindung wurde mit überschüssigem Quecksilber einige Tage geschüttelt. Dabei trat zwar Reaktion ein, aber die Flüssigkeit blieb braunstichig rot. Die Zerstörung der alkaliorganischen Verbindung wurde durch Zusatz von Alkohol beendet. Aus dem Äther hinterblieb ein gelbes Öl, das in ziemlich viel heißem Benzin aufgenommen wurde. Aus der Lösung schied sich beim Reiben mit dem Glasstab langsam ein krystalliner Körper aus — aus der Mutterlauge konnte durch Zusatz des gleichen Volumens Äther noch etwas gefällt werden — der, aus Eisessig umkrystallisiert, scharf bei 186° schmolz. Er war identisch mit dem durch Einwirkung von Jod auf die lithiumorganische Verbindung entstandenen Körper; denn die Mischprobe beider schmolz ebenfalls bei 186°.

Einige Reduktionsversuche hatten das überraschende Ergebnis, daß Palladium und Wasserstoff diesen Kohlenwasserstoff überhaupt nicht angreifen, während sowohl Natrium und Amylalkohol als auch Phosphor und Jodwasserstoff den gleichen, um 2 Wasserstoffatome reicheren Körper $C_{27}H_{22}$ vom Schmelzp. 167—168° liefern. Natriumaddition und darauffolgende Hydrolyse dagegen ergibt einen isomeren Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 103°. Der verschiedenartige Verlauf der Addition von Natrium einerseits und von Wasserstoff andererseits entspricht durchaus unseren sonstigen Erfahrungen.

Versuch der katalytischen Hydrierung: 3 g Substanz wurden mit 5 g Katalysator in 50 ccm Propylalkohol drei Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Aus der filtrierten

Digitized by Google

Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht Krystalle ab, die für sich und im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial bei 185—186° schmolzen.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol: 1,1 g Substanz wurden in 12 ccm Amylalkohol mit 0,8 g Natrium in der üblichen Art behandelt. Die Masse wurde in mit Essigsäure angesäuertes Wasser eingegossen und der über Nacht erscheinende Ausfall aus Propylalkohol umkrystallisiert. Nädelchen, die zu Sternen und Rispen vereinigt waren und sich unter dem Mikroskop als ovale Blättchen erwiesen. Sie schmolzen bei 167—168° und wurden zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet.

0,1221 g Subst.: 0,4168 g CO_2, 0,0696 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,1	„ 6,4.

0,0073 g Substanz in 0,2279 g Campher: Depression 4°.

$C_{27}H_{22}$	Ber. 346	Gef. 320.

Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoff: 1,6 g Substanz wurden mit 3,2 g rotem Phosphor und 8 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) in 40 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Der beim Eingießen in Wasser sich ausscheidende feste Körper wurde mit Methylalkohol verrieben, nochmals scharf abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 167—168°. Mischprobe ebenso.

Einwirkung von Natrium: Beim Schütteln des Kohlenwasserstoffs mit Natrium entstand eine braune Lösung. Sie hinterließ nach der Hydrolyse im Gang der üblichen Aufarbeitung ein zähes Öl, das in heißem Benzin gelöst wurde. Beim Stehen über Nacht schieden sich Krystalle aus, die aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden, bei 103° schmolzen und zur Analyse in der Trockenpistole (Alkohol) 2 Stunden getrocknet wurden.

0,0804 g Subst.: 0,2753 g CO_2, 0,0467 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,4	„ 6,5.

Wir möchten trotz zahlreicher synthetischer Versuche, über die weiter unten berichtet wird, uns einer Äußerung über

Digitized by Google

die Struktur des Kohlenwasserstoffs $C_{27}H_{20}$ vom Schmelzp. 186° enthalten. So viel jedoch scheint nach den Reduktionsversuchen festzustehen, daß er zwar keine Doppelbindung, aber in seinem Molekül eine leicht angreifbare Stelle besitzt.

Kapitel 2. Synthese der strukturisomeren Triphenyl-dihydroindene.

Der glatte Übergang des Tetraphenylallens in das 1,1,3-Tri-phenylinden (s. S. 223) sowie die Bildung von 1,2,3-Triphenyl-dihydroinden bei der Hydrolyse des aus Tetraphenylpropylen und Lithium erhaltenen alkaliorganischen Produktes (s. S. 52) ließen uns auch bei anderen Versuchen das Auftreten eines der strukturisomeren Triphenyldihydroindene möglich erscheinen. Wir stellten daher diese alle für Vergleichszwecke dar.

Die Reduktion des 1,1,3-Triphenyl-indens zu den beiden Isomeren vom Schmelzp. 112 und 133° ist bereits im Kapitel 3 des II. Teiles mit den notwendigen theoretischen Erläuterungen besprochen worden. Das 1,2,3-Triphenyl-dihydroinden gewannen wir leicht auf folgendem Wege: 2,3-Diphenylindon wurde mit Phenylmagnesiumbromid zu dem von Kohler[1]) bereits auf anderem Wege gewonnenen 1,2,3-Triphenyl-indenol-(1) kondensiert. Dieses ließ sich mit Phosphor und Jodwasserstoff glatt direkt zu dem gesuchten Kohlenwasserstoff reduzieren (Versuchsreihe 1).

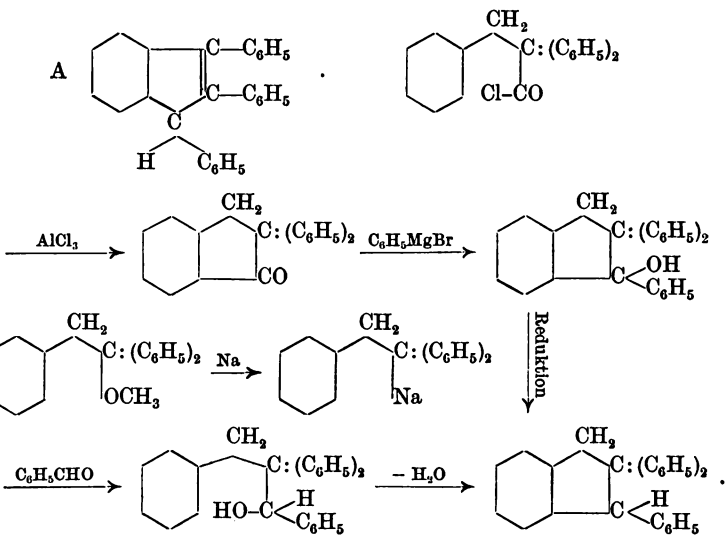
Versuche, ein stereoisomeres 1,2,3-Triphenyl-dihydroinden — deren es nach der klassischen Theorie drei, nach den auf Seite 126 ff. entwickelten Anschauungen sechs geben kann — durch Natriumaddition an 1,2,3-Triphenyl-inden (Formel A, siehe unten) zu gewinnen, scheiterten daran, daß dieser Kohlenwasserstoff Natrium nicht addiert, sondern von dem Metall substituiert wird. In der Tat trägt ja in der Formel A das Kohlenstoffatom C^1 zwei Phenyle und eine Vinylgruppe und besitzt demnach — gemäß allen unseren Erfahrungen — ein substituierbares Wasserstoffatom (Versuchsreihe 2).[2])

[1]) Am. 40, 217 (1908).

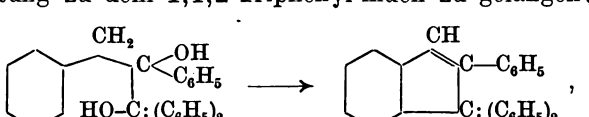
[2]) Hier sei nochmals darauf hingewiesen, daß vielleicht der Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 126°, der S. 54 beschrieben ist, ein stereomeres 1,2,3-Triphenyl-dihydro-inden darstellt.

Digitized by Google

Die Gewinnung eines 1,2,2-Triphenyl-dihydro-indens bereitete keine besonderen Schwierigkeiten. Sie konnte auf zwei übersichtlichen Wegen durchgeführt werden, die durch folgende Gleichungen schematisch wiedergegeben seien (Versuchsreihe 3[1]) und 4):



Außerordentliche Schwierigkeiten bereitete dagegen die Synthese des letzten noch fehlenden Körpers, des 1,1,2-Triphenyl-dihydro-indens. Es gelang uns zunächst nicht, aus dem Tri-phenyl-benzyl-äthan-diol durch zweifache Wasserabspaltung zu dem 1,1,2-Triphenyl-inden zu gelangen:



obwohl ganz ähnliche Synthesen bereits längere Zeit bekannt sind.[2]) Bei der Behandlung mit Acetylchlorid entstanden

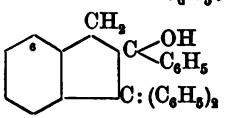
[1]) Dieser Synthesenweg ist eine Übertragung der Bildung von 2,2-Di-alkyl-indanonen-(1) aus Di-alkyl-benzyl-essigsäurechloriden und Aluminiumchlorid. Haller u. Bauer, A. ch. [9] **16**, 340 (1921).

[2]) Vgl. besonders die Arbeiten von Orékhoff, C. **1922** (3), 49 und C. **1923** (1), 1619ff., ferner B. **47**, 89 (1914) und Bl. [4] **25**, 598 (1919).

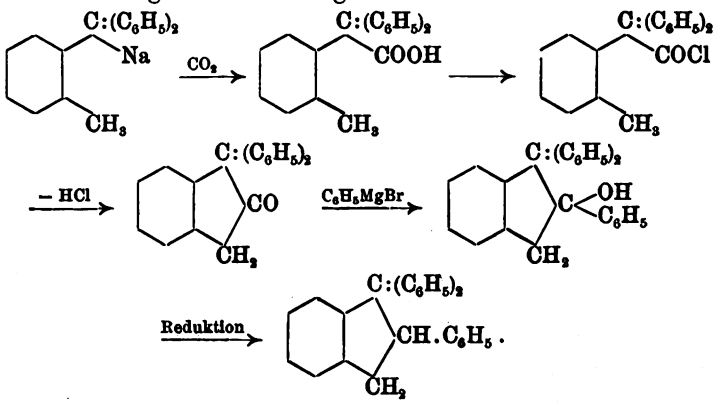
Digitized by Google

aus dem genannten Diol vielmehr drei Körper, für die wir die Formeln:

$(C_6H_5)_2:C.CO.CH_2.C_6H_5$, $(C_6H_5)_2:C.CO.C_6H_5$,

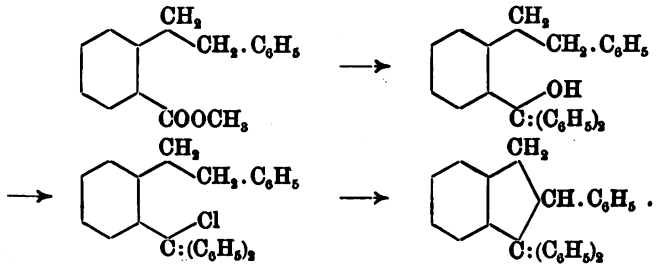


beweisen konnten (Versuchsreihe 5). Eine andere Hoffnung, die durch folgende Gleichung:



angedeutete Synthese durchzuführen, scheiterte an der Undurchführbarkeit des Ringschlusses zwischen der COCl-Gruppe und dem orthoständigen Methyl (Versuchsreihe 6).

Endlich gelang uns die Synthese des 1,1,2-Triphenyl-dihydro-indens auf dem folgenden Wege: Wir setzten den Methylester der schon lange Zeit bekannten Dibenzyl-o-carbonsäure mit Phenylmagnesiumbromid um, führten das erhaltene Carbinol in das Chlorid über und spalteten daraus mittels Chinolin Chlorwasserstoff ab (Versuchsreihe 7).



Digitized by Google

Versuche.

Synthese des 1,2,3-Triphenyl-dihydro-indens.

Versuchsreihe 1.

Diphenylindon: Das Diphenylindon wurde nach Weitz[1]) dargestellt, mit der Abänderung, daß das Gemisch von 193 g Benzophenonchlorid und 128 g Phenylessigsäure-methylester 24 Stunden lang auf 230° erhitzt und dann in einer Porzellanschale stehengelassen wurde. Sodann wurde der schmierendurchsetzte Krystallbrei portionsweise mit reichlich Petroläther verrieben und scharf abgesaugt. So wurden 205 g braunrotes Pulver erhalten, das direkt nach Weitz mit konzentrierter Schwefelsäure verrieben wurde. Es muß darauf geachtet werden, daß die bei dieser Operation an den Wänden haften bleibenden Schmieren nicht mitverarbeitet werden. Ferner muß unter scharfem Saugen das Produkt so lange mit Wasser gewaschen werden, bis dieses zwar schwach gelb, aber völlig klar abläuft.

1,2,3-Triphenyl-dihydro-inden: Bei der üblichen Grignardierung von Diphenylindon — 11,8 g (= 7,9 ccm) Brombenzol; 1,9 g Magnesium; 7,1 g gepulvertes Keton; Zersetzen mit Eis und Salmiak — konnte nur ein rotgelbes Öl erhalten werden, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Daher wurde — mit Erfolg — versucht, das Rohprodukt direkt zu reduzieren. 8 g wurden mit 16 g rotem Phosphor, 40 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) und 200 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Sodann wurde die Masse in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natronlauge behandelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein rotgelbes Öl, das in Benzin aufgenommen wurde und beim Reiben mit dem Glasstab in einen Krystallbrei überging. Dieser wurde abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert; feine, bei 153° schmelzende Nädelchen, die Schwefelsäure in der Kälte nicht, in der Wärme uncharakteristisch färbten und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurden.

0,1129 g Subst.: 0,3864 g CO_2, 0,0681 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,3	„ 6,7.

[1]) B. 54, 2327 (1921). Vgl. V. Meyer u. Weil, B. 30, 1281 (1897).

Digitized by Google

1,2,3-Triphenylindenol-(1): Es gelang später unter Vermeidung jeglicher Erwärmung bei der Grignardschen Reaktion auch das Triphenylindenol zu isolieren. Aus 10,3 g Magnesium und 44,2 ccm Brombenzol wurde die Grignardlösung hergestellt und in eine Stickstoffröhre durch Glaswolle filtriert. Zu der Lösung wurde eine benzolische Lösung von 20 g Diphenylindon gesetzt; darauf wurden die beiden Schichten unter Kühlung mit Eiswasser vorsichtig durchgemischt. Die gelbrote Flüssigkeit wurde eingeschmolzen, 3 Tage bei 0° stehengelassen und dann auf Eis–Salmiak gegossen. Das aus der ätherisch-benzolischen Lösung hinterbleibende Öl begann nach 2 Tagen zu krystallisieren und ging im Verlauf von 2 Wochen in einen dicken, von großen Krystallstücken durchsetzten Sirup über. (Bei neuerlichen Synthesen konnten wir die Krystallisation der konzentrierten — nicht ganz eingedampften — Lösung des Carbinols durch Impfen erheblich beschleunigen.) Beim vorsichtigen Durcharbeiten mit Methylalkohol oder Petroläther blieben die Krystalle ungelöst. Ausbeute: 15 g, Schmelzp. 127°. Wie schon Kohler[1]) fand, ist das Triphenylindenol eine höchst ungern krystallisierende Substanz. Es läßt sich aus Benzin als farbloses schönes Krystallpulver mit dem von Kohler angegebenen Schmelzp. 129—130° gewinnen, wenn man die siedend heiß filtrierte Benzinlösung unter dauerndem heftigen Reiben mit dem Glasstab erkalten läßt.

Zur Kontrolle wurde noch aus dem reinen Carbinol nach der oben angegebenen Methode das Triphenyldihydroinden dargestellt.

Versuchsreihe 2.

Triphenylindenol-methyläther: 2 g Carbinol wurden mit 40 ccm Methylalkohol und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden gekocht. Sodann wurde die Masse in Wasser gegossen und über Nacht stehengelassen, die feste Ausscheidung abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert: an der Gefäßwand haftende Tafeln vom Schmelzp. 153°.[1])

Darstellung des 1,2,3-Triphenyl-indens: Der Methyläther wurde 8 Tage mit Natrium geschüttelt. Dann wurde das in

[1]) Am. 40, 217 (1908).

Digitized by Google

reichlicher Menge ausgeschiedene citronengelbe Pulver zusammen mit der überstehenden gelben Flüssigkeit vom überschüssigen Metall abdekantiert und mit Alkohol umgesetzt. Aus der farblosen Lösung hinterblieb ein schwach gelbliches Öl, das durch Verreiben mit warmem Methylalkohol in festen Zustand übergeführt wurde. Aus Benzin lange, schimmernde Stäbe vom Schmelzp. 135°, die nach Schmelzpunkt und Analyse, zu der sie 2 Stunden in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden, das schon von Kohler[1]) beschriebene 1,2,3-Triphenyl-inden darstellten.

0,2552 g Subst.: 0,8796 g CO_2, 0,1358 g H_2O.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 94,0	„ 6,0.

Beim Schütteln der ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Natrium entstand langsam eine citronengelbe Lösung und ein citronengelber Niederschlag einer Verbindung, die mit dem oben beschriebenen alkaliorganischen Produkt identisch war. Gleichzeitig wurde Wasserstoff aus der Lösung entwickelt; es war also Substitution eingetreten.

Synthese des 1,2,2-Triphenyl-dihydro-indens.

Versuchsreihe 3.

Zur Darstellung der Diphenyl-benzyl-essigsäure: Die Säure wurde nach Ziegler[2]) aus Diphenyl-benzyl-methyl-natrium gewonnen, der dazu notwendige Methyläther nach Ziegler dargestellt. Er wurde 8 Tage mit Natriumpulver geschüttelt und lieferte eine schwarz erscheinende Lösung und einen reichlichen braunroten Niederschlag. Die in der üblichen Weise erhaltene Säure war zuerst teigig, ging aber in eine bröckelig krystalline Masse über, als sie unter Wasser über Nacht stehen gelassen wurde, und wurde nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisiert.

Darstellung des Säurechlorids[3]): 6 g Säure wurden in 5 ccm Thionylchlorid am Wasserbad zum Sieden erhitzt; nach 15 Minuten war klare Lösung eingetreten. Dann wurde noch 45 Minuten gekocht und die Lösung nach Zusatz von etwas Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum-Exsiccator eingedunstet. Das zähe Öl krystallisierte nach einigen Tagen plötzlich; später konnte durch Impfen sofort Krystallisation erreicht

[1]) Am. 40, 217 (1908). [2]) A. 437, 249 (1924).

[3]) Das Säurechlorid wurde in unreinem Zustand bereits von P. Ramart, C. r. 178, 396 (1924) dargestellt.

Digitized by Google

werden. Die erhaltenen Krystalldrusen wurden mit Petroläther verrieben und aus wenig Ligroin (120—130°) in Form vierseitiger Säulen erhalten, die bei 90—91° schmolzen und zur Analyse in der Trockenpistole (Benzol) getrocknet wurden. Ausbeute fast quantitativ.

0,1888 g Subst.: 0,0840 g AgCl.

$C_{21}H_{17}OCl$ Ber. Cl 10,9 Gef. Cl 11,0.

Darstellung des 2,2-Diphenyl-indanons-(1). 3,2 g Säurechlorid wurden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1,5 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde bei Zimmertemperatur gehalten, darauf 2 Stunden gekocht, in ein Gemisch von Eis und Salzsäure gegossen und mit Äther aufgenommen. Es gelang nicht, den öligen Ätherrückstand zur Krystallisation zu bringen. Daher wurde er zur *Darstellung des 1,2,2-Triphenyl-dihydro-indenols-(1)* in Äther gelöst und die Lösung zu der aus 0,5 g Magnesium und 2,2 ccm Brombenzol bereiteten Grignardverbindung gesetzt. Die lebhafte Reaktion wurde durch zweistündiges Kochen zu Ende geführt. Nach der Zersetzung hinterblieb aus dem Äther eine braune Schmiere, die, mit Methylalkohol 1 Tag im Eisschrank stehen gelassen, Krystalldrusen ausschied. Der Methylalkohol wurde abgegossen, der Rückstand mit Aceton gründlich durchgearbeitet, abgesaugt und aus wenig Essigester umkrystallisiert. Die prächtigen, rechtwinkligen, bei 172 bis 173° schmelzenden Tafeln des gesuchten Carbinols färbten Schwefelsäure orangegelb. Sie wurden zur Analyse in der Trockenpistole (Benzol als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,1818 g Subst.: 0,5953 g CO_2, 0,1040 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$ Ber. C 89,5 H 6,1
Gef. „ 89,3 „ 6,4.

1,2,2-Triphenyl-dihydro-inden: 500 mg Carbinol wurden mit 1 g rotem Phosphor und 2,5 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) in 15 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther eingedunstet. Die aus dem hinterbleibenden Öl nach einigem Stehen abgeschiedenen Krystalle wurden auf Schamotte abgestrichen und erwiesen sich als identisch mit den in Versuchsreihe 4 erhaltenen: Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 140°.

Digitized by Google

Eine Darstellung des Kohlenwasserstoffs auf anderem Wege erwies sich als erwünscht, weil das im Gang der Synthese auftretende cyclische Keton nicht zur Krystallisation hatte gebracht werden können.

Versuchsreihe 4.

1,2,2,3-Tetraphenyl-propanol-(1): 15 g Diphenylbenzylcarbinol-methyläther wurden 10 Tage lang mit Natriumpulver geschüttelt. Sodann wurde Benzaldehyd bis zur Entfärbung zugesetzt. Die farblose, breiige Masse wurde neuerdings 12 Stunden geschüttelt und dann mit Wasser zersetzt. Beim Eindunsten hinterließ die ätherische Flüssigkeit ein farbloses Öl, das bei gründlichem Verreiben mit Methylalkohol zuerst in Lösung ging, dann aber ein Krystallpulver abschied. Aus Benzin schöne Würfel vom Schmelzp. 141 bis 142°, die zur Analyse 2 Stunden wie üblich (Toluol) getrocknet wurden.

0,1707 g Subst.: 0,5577 g CO_2, 0,0995 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O$	Ber.	C 89,0	H 6,6
	Gef.	„ 89,1	„ 6,5.

1,2,2-Triphenyl-dihydro-inden: 2 g des beschriebenen Carbinols wurden in 16 ccm Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf 140° erhitzt. Die in Alkohol gegossene Masse schied über Nacht einen schwarzen Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Aceton ausgekocht wurde. Beim Eindunsten dieser Lösung hinterblieben bräunliche, beidseitig zugespitzte Täfelchen, die mit warmem Methylalkohol digeriert, abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurden. Federige Aggregate flimmernder Stäbchen vom Schmelzp. 142°, die mit dem obigen Carbinol gemischt bereits bei 125° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurden. Ausbeute 0,4 g.

0,0576 g Subst.: 0,1979 g CO_2, 0,0346 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,7	„ 6,7.

Digitized by Google

Synthese des 1,1,2-Triphenyl-dihydro-indens.

Versuchsreihe 5.

Das Ausgangsmaterial dieses Synthesenweges, das Triphenyl-benzyl-äthan-diol, ist bereits von Orékhoff[1]) beschrieben; bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht daraus unter Pinakolinumlagerung (Wanderung der Phenylgruppe) das *α,α,α,β-Tetraphenyl-aceton* vom Schmelzp. 111°. Wir versuchten die Wasserabspaltung mit Hilfe von Acetylchlorid.

3,3 g aus Benzin umkrystallisiertes Glykol (Säulen von quadratischem und sechsseitigem Grundriß; Schmelzp. 139°) wurden 7 Stunden mit 25 ccm Acetylchlorid gekocht; dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, der halbfeste Ausfall ausgeäthert und die ätherische Flüssigkeit mit Natronlauge, sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der hinterbleibende, schnell hart werdende Teig krystallisierte beim Digerieren mit warmem Petroläther oder Methylalkohol; er wurde abgesaugt und schmolz dann trüb und unscharf bei 91°. Auf folgende Weise gelingt es, drei definierte Substanzen aus diesem Produkt zu isolieren: Man löst in reichlich Methylalkohol und saugt die zuerst ausfallenden, wunderbar flimmernden Stäbchen ab, solange sie noch einheitlich aussehen. Schmelzp. 111—112°. Trocknung: 2 Stunden in der Trockenpistole (Benzol). Der Analyse nach liegt das bereits von Orékhoff (s. oben) erhaltene *Tetraphenylaceton* vor.

0,1764 g Subst.: 0,5781 g CO_2, 0,0999 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 89,5	H 6,1
	Gef.	„ 89,4	„ 6,3.

Aus der Mutterlauge erhält man beim Stehen drei Krystallarten: (*A*) kleine Drusen, (*B*) glasklare Prismen, (*C*) zu Büscheln vereinigte, kleine, schimmernde Nadeln. Substanz (*C*) ließ sich am leichtesten auslesen, sie schmolz scharf bei 126—127°. Dann wurde (*B*) ausgelesen, es erwies sich identisch mit dem oben beschriebenen Keton. (*A*) konnte von den beim Auslesen entstandenen Krystallbruchstücken

[1]) Bl. [4] 25, 179 (1919).

Digitized by Google

zunächst nicht getrennt werden; es wurde dadurch isoliert, daß es beim Aufkochen mit wenig Methylalkohol allein ungelöst blieb. Es wurde abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert. Schmelzp. 151°. Es lag das *1,2,2,3-Tetraphenylpropanon-(1)* vor, das als Vergleichspräparat auf folgende Weise gewonnen wurde:

5 g Diphenyl-benzyl-carbinol-methyläther wurden 8 Tage mit Natrium geschüttelt; nach dem Abdekantieren wurde Benzoylchlorid bis zur Entfärbung zugesetzt. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb ein zähes Öl, aus dem bald rechtwinklige und quadratische Tafeln krystallisierten; sie wurden mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt und aus Benzin umkrystallisiert. Schimmernde Prismen vom Schmelzpunkt 151°, die mit obiger Substanz keine Depression gaben und zur Analyse 2 Stunden wie üblich (Xylol) getrocknet wurden.

0,1458 g Subst.: 0,4779 g CO_2, 0,0830 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 89,5	H 6,1
	Gef.	„ 89,4	„ 6,4.

Reaktionsgleichung:

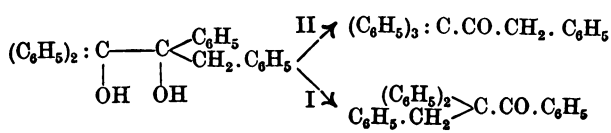
$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.OCH_3 \xrightarrow{Na} \begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.Na \xrightarrow{C_6H_5.COCl} \begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.CO.C_6H_5.$$

Auch die in nur sehr geringer Menge entstehende Substanz (*C*) vom Schmelzp. 126—127° besaß die Zusammensetzung $C_{27}H_{22}O$; sie wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Benzol) getrocknet.

4,630 mg Subst.: 15,160 mg CO_2, 2,50 mg H_2O.

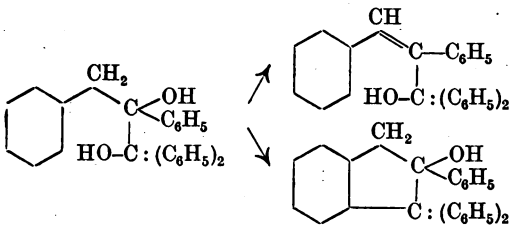
$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 89,5	H 6,1
	Gef.	„ 89,3	„ 6,0.

Nun können aber aus dem verwendeten Glykol (durch Pinakolinumlagerung) nur zwei Ketone entstehen, indem entweder die Phenyl- oder die Benzylgruppe wandert:



Digitized by Google

Ein dritter Körper $C_{27}H_{22}O$ kann sich also nur ohne Umlagerung durch einfache Wasserabspaltung bilden:



Da unsere Substanz vom Schmelzp. 126—127° Brom nicht entfärbt, kommt ihr höchstwahrscheinlich die zweite (cyclische) Formel zu.

Versuchsreihe 6.

Darstellung der Diphenyl-o-tolyl-essigsäure:

Diphenyl-o-tolyl-carbinol wurde dargestellt entweder aus 11,5 g Magnesium, 57,3 ccm o-Bromtoluol, 77 g Benzophenon (Reaktionsprodukt aus Benzin umkrystallisiert 82 g)[1]) oder aus 18,3 g Magnesium, 78,5 ccm Brombenzol und 51 g o-Toluyl-säure-chlorid[2]) (Ausbeute quantitativ).

Das entsprechende Chlormethan[3]) wird am besten durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in die benzolische Lösung des Carbinols gewonnen, die vorher mit Acetylchlorid (das halbe Gewicht des Carbinols) versetzt worden war. Man dampft ein, soweit es am Wasserbad möglich ist (ohne den schon vorhandenen reichlichen Ausfall zu berücksichtigen), läßt über Nacht stehen, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht mit Petroläther. Schmelzp. 136—137°.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung des Diphenyl-o-tolyl-methylnatriums (aus 9 g Chlormethan und 300 g 1-proc. Natriumamalgam in 300 ccm Äther durch 2 stündiges Schütteln gewonnen) trat zwar Entfärbung ein, jedoch fiel nichts aus. Erst auf Zusatz von wenig Wasser entstand ein Brei des Natriumsalzes, der sich in mehr Wasser wieder löste. Die wäßrige Schicht wurde zur Verjagung des darin gelösten Äthers am Wasserbad erhitzt und nach dem

[1]) Vgl. Acree, B. **37**, 992 (1904).
[2]) Van Scherpenzeel, R. **20**, 169 (1901).
[3]) Vgl. Bistrczycki und Gyr, B. **37**, 1250 (1904).

Digitized by Google

Erkalten in eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure einfiltriert. Das sich schnell ausscheidende farblose Pulver wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Schneeweiße Krystalle, die scharf bei 228° ohne Gasentwicklung schmolzen; letztere trat erst bei 240° ein. Die Ausbeute betrug 50 Proc. des angewandten Chlormethans. Trocknung: 2 Stunden in der Trockenpistole (Xylol).

0,2001 g Subst.: 0,6123 g CO_2, 0,1117 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_2$	Ber.	C 83,5	H 5,9
	Gef.	„ 83,5	„ 6,2.

Der *Äthylester* der Säure wurde leicht erhalten, als die Lösung des Diphenyl-tolyl-methyl-natriums bis zur Entfärbung mit Chlorkohlensäureäthylester versetzt wurde. Die unter heftiger Reaktion entstehende weinrote Masse entfärbte sich, als sie in den Scheidetrichter eingegossen wurde. Sie wurde mit Wasser durchgeschüttelt und einige Zeit stehengelassen, wobei sich stets etwas Diphenyl-tolyl-methyl-peroxyd abschied. Aus dem Äther hinterblieb eine öldurchtränkte, krystalline Masse, die mit Petroläther verrieben, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Derbe, etwas abgeschrägte Würfel und Säulen, die bei 100—101° schmolzen und zur Analyse 2 Stunden wie üblich (Benzol) getrocknet wurden.

0,1620 g Subst.: 0,4954 g CO_2, 0,0966 g H_2O.

$C_{23}H_{22}O_2$	Ber.	C 83,6	H 6,7
	Gef.	„ 83,4	„ 6,7.

Darstellung des Säurechlorids: Es wurden 7 g Säure mit 50 g Acetylchlorid übergossen und in das Gemenge 11 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Sofort Reaktion und Gelbfärbung. Durch 2 stündiges Kochen erhielten wir eine klare, gelbe Lösung, die im Exsiccator abgedunstet wurde. Der halbfeste Rückstand wurde mit Eis verrieben[1]), das Eis geschmolzen und der feste Körper abgesaugt. Nach dem Trocknen auf Ton wurde er aus Petroläther umkrystallisiert. 5 g prachtvolle Stäbchen vom Schmelzp. 86,5—87°. Trocknung: 2 Stunden wie üblich (Aceton).

[1]) Nach Schmidlin, Das Triphenylmethyl (1914), S. 138, lassen sich Triarylessigsäurechloride nur äußerst schwer verseifen. Jedoch wurde an unserer Substanz bei langem Stehen in der Stöpselflasche Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet.

Digitized by Google

0,1955 g Subst.: 0,0826 g AgCl.

$C_{21}H_{17}OCl$ Ber. Cl 10,9 Gef. Cl 10,5.

Einwirkung von Pyridin auf das Säurechlorid. Darstellung des Säureanhydrids: Die Neigung des Chlorids, intramolekular Chlorwasserstoff abzuspalten, ist so gering, daß die auch in käuflichem „reinstem" Pyridin vorhandenen Mengen Wasser ausreichen, das Säurechlorid in das Anhydrid überzuführen. 10 g Chlorid wurden mit 100 ccm Pyridin 5 Stunden gekocht. Die Lösung wurde in eisgekühlte, wäßrige Natronlauge eingegossen, was den Zweck hatte, zugleich gebildete Säure, die sonst schwer ganz zu entfernen ist, in Lösung zu halten. Der flockige Ausfall wurde über Nacht stehengelassen, abgesaugt und nacheinander aus Eisessig und Benzin umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt, das stickstoff- und chlorfrei war, bildete regelmäßige Quadern vom Schmelzp. 197°. Die Analysen der 3 Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrockneten Substanz zeigten, daß das vorliegende Anhydrid noch durch geringe Mengen einer kohlenstoffreicheren Substanz verunreinigt war.

4,7549 mg, 0,0922 g, 0,1388 g Subst.: 15,020 mg, 0,2921 g, 0,4400 g CO_2 und 2,60 mg, 0,0508 g, 0,0753 g H_2O.

$C_{42}H_{34}O_3$	Ber.	C 86,0			H 5,8		
	Gef.	„ 86,1,	86,4,	86,5	„ 6,1,	6,2,	6,1.

Versuchsreihe 7.

Die nötige *Dibenzyl-o-carbonsäure* wurde nach der Vorschrift von Gabriel[1]) aus dem Benzalphtalid gewonnen.

Zur Darstellung des Benzalphtalids. Während bei der Gewinnung des Ausgangsmaterials nach der von Gabriel gegebenen Vorschrift im Verlauf der ersten Stunde eine klare Lösung vorliegt, wird die Schmelze dann schaumig; man bewirkt durch Kleinerstellen der Flamme, daß die Masse nur gelbrot wird, gießt nach weiterem einstündigen Erhitzen noch heiß in eine Reibschale aus, läßt nach Zusatz von etwas Alkohol erkalten, saugt ab und wäscht mit Alkohol. Der erhaltene feste Körper (125 g) ist gut krystallisiert und fast völlig farblos. — Ist die Schmelze aber dunkler oder gar schwarz geworden, so empfiehlt es sich, trotz der beträchtlichen Verluste die Masse sofort einer Vakuumdestillation (Säbelkolben, $Kp._{15}$ 245—250°) zu unterwerfen und das Destillat aus Alkohol umzukrystallisieren.

[1]) B. 18, 2444, 3470 (1885).

Digitized by Google

Zur Darstellung der Dibenzyl-o-carbonsäure wurden 20 g Benzalphtalid mit 20 g rotem Phosphor und 100 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) eine Stunde gekocht. Es bildeten sich 2 Schichten; beim Eingießen in Wasser wurden harte, rote Klumpen erhalten, die nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit direkt mit Ammoniak ausgekocht wurden. Die Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Schwalbenschwanzähnliche Zwillingskrystalle vom Schmelzp. 131—132°. Ausbeute 7,5 g.

Darstellung des Dibenzyl-o-carbonsäure-methylesters: 5 g Säure wurden in Äther suspendiert und mit ätherischem Diazomethan (aus 5 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt. Da lebhafte Erwärmung eintrat, mußte gekühlt werden. Nach dem Stehen über Nacht wurde der Äther abgedampft und das hinterbleibende gelbliche Öl im Vakuum fraktioniert. $Kp._{25}$ 195—196° (Badtemperatur 210°). Farbloses, dickes, stark lichtbrechendes Destillat von dumpfigem Geruch. Ausbeute quantitativ.

0,1325 g Subst.: 0,3877 g CO_2, 0,0791 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$	Ber.	C 79,6	H 6,2
	Gef.	„ 79,8	„ 6,7.

Darstellung des o-[β-Phenäthyl]-triphenyl-carbinols (Formel S. 256): 15 g Ester wurden zu der aus 4,6 g Magnesium und 20 ccm Brombenzol erhaltenen Grignardlösung getropft. Unter lebhafter Reaktion bildet sich eine gelbrote Lösung, aus der sich bei 2 stündigem Kochen ein feinkrystalliner Niederschlag abschied. Der Äther hinterließ nach dem Zersetzen mit Säure ein Öl, das beim Verreiben mit Benzin einen dicken Krystallbrei lieferte. Dieser wurde abgesaugt, mit Benzin gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Zu Drusen vereinigte Nädelchen, die nach dem Trocknen (3 Stunden in der Trockenpistole [Aceton]) scharf bei 103°, vorher jedoch unscharf (Krystallflüssigkeit?) zwischen 80 und 90° schmolzen. Ausbeute 14 g.

0,0780 g Subst.: 0,2543 g CO_2, 0,0486 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O$	Ber.	C 89,0	H 6,6
	Gef.	„ 88,9	„ 7,0.

Darstellung des o-[β-Phenäthyl]-triphenyl-chlormethans: 10 g Carbinol wurden zusammen mit 5 ccm Acetylchlorid in Benzol gelöst; sodann wurde die Lösung unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb ein gelbrotes Öl, das, mit Petroläther unter Eis-

Digitized by Google

kühlung verrieben, einen Brei von Krystallkugeln lieferte, die abgesaugt, mit Petroläther bis zur Farblosigkeit gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert wurden. Kleine, rechteckige Stäbchen vom Schmelzp. 128—130°, die zur Analyse 2 Stunden wie üblich (Aceton) getrocknet wurden. Chlorbestimmung nach Baubigny.

0,2240 g Subst. verbrauchten 5,70 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{27}H_{23}Cl$ Ber. Cl 9,2 Gef. Cl 8,9.

Darstellung des 1,1,2-Triphenyl-dihydro-indens: 1,5 g Chlormethan wurden mit 15 ccm Chinolin 5 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt.[1]) Das erhaltene rotgelbe Öl wurde in verdünnte Salzsäure gegossen, der flockige Ausfall mit Äther aufgenommen und letzterer nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung und dem Trocknen abgedampft. Die hinterbleibende Schmiere wurde mit Propylalkohol in ein Pulver übergeführt, das sehr wenig krystallisationsfreudig war. Beim Umlösen aus Propylalkohol, wobei man bei Gefahr des Verschmierens nur am Wasserbad erhitzen darf, erhielten wir beim Reiben ein fast farbloses, gut filtrierbares Pulver, das bei 83° zu einer an der Wand haftenden Flüssigkeit schmolz und die gesuchte Substanz darstellte.

0,1234 g Subst.: 0,4235 g CO_2, 0,0739 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$ Ber. C 93,6 H 6,4

Gef. „ 93,6 „ 6,7.

Kapitel 3. Weitere synthetische Versuche.

I.

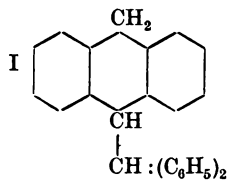
Ehe wir die Struktur des aus Tetraphenylallen-dilithium bei der Hydrolyse entstehenden Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 184° aufklären konnten, versuchten wir durch einige synthetische Versuche seine Konstitution festzustellen.

[1]) Beim Erhitzen am Wasserbad trat keine Reaktion ein; beim Erhitzen auf 250° bildete sich eine glasige, intensiv ähnlich dem Methylindol riechende Masse, aus der nichts Brauchbares zu gewinnen war.

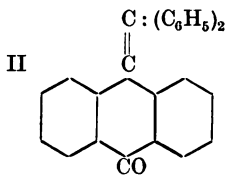
Digitized by Google

Synthese des 9-Benzhydryl-9,10-dihydro-anthracens.

Für die Struktur unseres Kohlenwasserstoffs wurde die des genannten Kohlenwasserstoffs (I) als möglich angenommen.



,



.

Die Synthese des Anthracenkörpers gelang uns auf höchst einfache Weise. Das von Padova[1]) aus Anthron[2]) und Benzophenonchlorid durch Erhitzen in Xylol erhaltene *Benzhydryliden-anthron* (II) gibt nämlich beim Reduzieren mit Natrium und Amylalkohol direkt den gesuchten Kohlenwasserstoff: 3,58 g Keton wurden in 90 ccm Amylalkohol gelöst und 7 g Natrium durch den Kühler so zugegeben, daß der vorher zum Sieden erhitzte Amylalkohol von selbst weiter siedete. Beim Eingießen in Wasser entstand ein dicker Ausfall, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Die graue, von kohligen Partikeln durchsetzte Masse wurde portionsweise mit Benzin ausgekocht und der beim Erkalten erhaltene Körper nochmals aus Benzin umkrystallisiert. Prachtvolle Stäbchen, die bei 207,5° schmolzen und zur Analyse zwei Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurden.

0,1909 g, 0,1284 g Subst.: 0,6540 g, 0,4407 g CO_2 und 0,1128 g, 0,0773 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6		H 6,4	
	Gef.	„ 93,4,	93,6	„ 6,6,	6,7.

0,1521 g Substanz in 17,54 g Benzol: Depression 0,138°.

$C_{27}H_{22}$ Ber. 346. Gef. 321.

Synthese des 1-Biphenylen-3,3-diphenyl-propans.

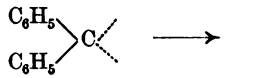
In der Meinung, daß auch bei der Lithiumaddition an Tetraphenylallen — zum mindesten intermediär — zweiwertiger Kohlenstoff auftreten muß und angesichts der

[1]) A. ch. [8] **19**, 386 (1910).

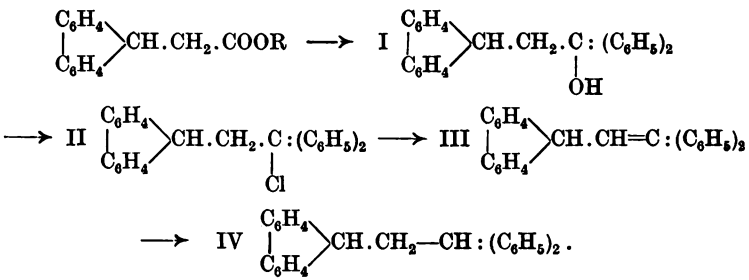
[2]) Beste Darstellung nach K. H. Meyer, A. **379**, 55 (1911).

Digitized by Google

Staudingerschen[1]) Beobachtung, daß das aus Diphenylketen beim Überhitzen entstehende Diphenylmethylen sich zum Fluoren stabilisiert:



haben wir die Synthese des in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoffs durchgeführt. Fluorenyl-essigester wurde mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt, aus dem Carbinolchlorid Chlorwasserstoff abgespalten und das entstehende Propylen reduziert.



Der Fluorenyl-essigsäure-äthylester wurde genau nach der Vorschrift von Wislicenus und Eble[2]) dargestellt. $Kp._{16}$ 207—209° (Badtemperatur 220°).

Darstellung des 1,1-Diphenyl-2-fluorenyl-äthanols-(1) (I): Zu einer Grignardlösung aus 9,8 g Magnesium und 41,9 ccm (= 62,8 g) Brombenzol (4 Mol) wurden 25 g Ester, mit 50 ccm Äther verdünnt, zulaufen gelassen. Nach Aufhören der mäßigen Reaktion wurde noch 1 Stunde gekocht und die dickliche Flüssigkeit nach dem Stehen über Nacht mit Eis und verdünnter Essigsäure zersetzt. Das aus dem Äther erhaltene gelbe Öl wurde zur Entfernung von unverändertem

---

[1]) B. 46, 1439 (1913). Auch sonst sind ja Übergänge aus der Diphenylmethan- in die Fluorenreihe bekannt. Beispiele: der Übergang von Benzilsäure in Fluoren-9-carbonsäure, Vorländer und Pritzsche, B. 46, 1795 (1913); ferner die Bildung von 9-Phenyl-fluoren bei der Destillation von Triphenylcarbinol mit krystallisierter Phosphorsäure, Kliegl, B. 38, 284 (1905).

[2]) B. 50, 261 (1918).

Digitized by Google

Ester mit 50 ccm 10-proc. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden gekocht. Die in Wasser gegossene Masse schied über Nacht einen hellgelben, klebrigen Kuchen ab, der nach dem Abgießen des Wassers zerkleinert und in der Reibschale portionsweise mit Methylalkohol verrieben wurde. So wurden 23 g eines farblosen Krystallpulvers erhalten, das aus Benzin in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 121° herauskam. Diese gaben mit Schwefelsäure eine dunkel rotbraune Farbreaktion; sie wurden zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Wasser) getrocknet.

0,2697 g Subst.: 0,8811 g CO_2, 0,1495 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 89,5	H 6,1
	Gef.	„ 89,1	„ 6,2.

1,1-Diphenylen-3,3-di-phenyl-propen-(2) (III, S. 270): 16 g Carbinol wurden in wenig Äther suspendiert. Als diese Suspension unter Kühlung mit Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, löste sich zunächst alles, plötzlich aber fiel ein schwerer, krystalliner Niederschlag aus, der wohl das Chlorid darstellte. Ohne ihn zu berücksichtigen, wurde der Äther verjagt, der Rückstand 3 Stunden mit 80 ccm Pyridin gekocht und die Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich auf dem Wasser eine krystalline Decke abgeschieden, die abgesaugt und gründlich mit Methylalkohol verrieben wurde. Die farblose Substanz (14 g) erwies sich in Benzol, Petroläther und Benzin leicht, in Methylalkohol schwer löslich. Aus Eisessig schimmernde Kryställchen vom Schmelzp. 111—112°, die zur Analyse 2 Stunden bei 100° getrocknet wurden.

0,2022 g Subst.: 0,6977 g CO_2, 0,1083 g H_2O.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	C 94,2	H 5,2
	Gef.	„ 94,1	„ 6,0.

0,1361 g Substanz in 15,76 g Benzol: Depression 0,134°.

$C_{27}H_{20}$ Ber. 344. Gef. 329.

Sehr merkwürdig ist, daß das Äthylen mit konz. Schwefelsäure nur eine gelbe Farbreaktion gibt, während die des Carbinols, wie erwähnt, dunkel rotbraun ist. Ziegler[1]) stellte

[1]) A. **434**, 46 (1923).

Digitized by Google

dasselbe beim Tetraphenylpropylalkohol und Tetraphenylpropylen fest. Solche Beobachtungen widersprechen der Behauptung von Skraup und Freundlich[1]), daß der Träger solcher Halochromieerscheinungen das Äthylen, nicht das Carbinol ist.

1,1-Biphenylen-3,3-di-phenyl-propan (IV, S. 270): Zur Reduktion wurden 2 g Propylen in 25 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und 1,5 g Natrium durch den Kühler eingetragen. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde in Wasser gegossen, das mit 4 ccm Eisessig angesäuert war, und über Nacht stehengelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf Schamotte getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Prächtige, harte, viereckige Tafeln vom Schmelzp. 107°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol) getrocknet wurden und den gesättigten Kohlenwasserstoff darstellen.

0,2761 g Subst.: 0,9476 g CO_2, 0,1611 g H_2O.

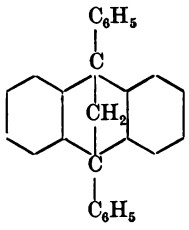
$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,6	„ 6,5.

0,1909 g Substanz in 11,74 g Benzol: Depression 0,243°.

$C_{27}H_{22}$ Ber. 346. Gef. 341.

II.

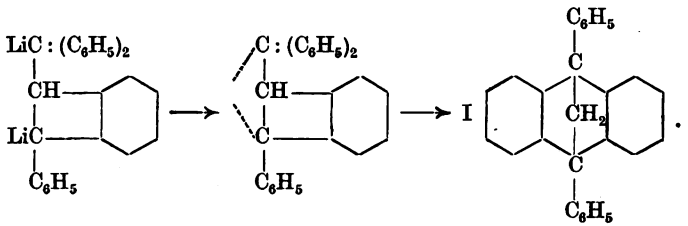
Besonderen Umfang nahmen unsere — leider erfolglos gebliebenen — Versuche an, die Struktur des aus Tetraphenylallen-di-lithium und Jod entstehenden Kohlenwasserstoffs $C_{27}H_{20}$ auf synthetischem Wege aufzuklären. Wir gingen dabei, uns auf das Verhalten der Substanz gegen Reduktionsmittel (vgl. S. 252) stützend, von der Annahme aus, daß sie die Struktur



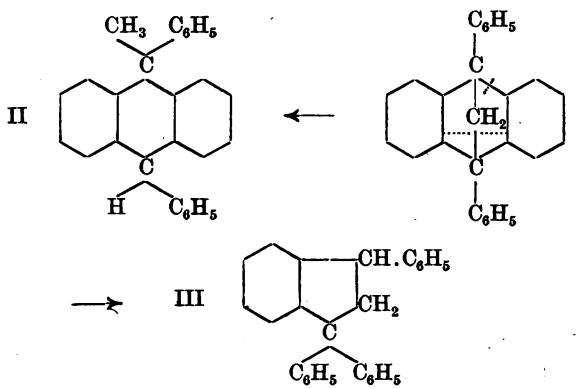
[1]) A. **431**, 243 (1923).

Digitized by Google

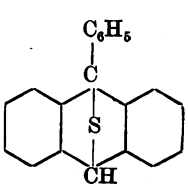
eines Endo-methylen-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracens (I) haben könne und durch eine leicht verständliche Ringerweiterung aus der lithiumorganischen Verbindung entstanden sei:



Da uns Methoden zur Synthese eines solchen Körpers nicht zur Verfügung stehen, haben wir versucht, seine beiden möglichen Dihydroderivate auf konstitutionell eindeutigem Wege zu synthetisieren. Für diese kommen, je nach der Stelle, wo das Reduktionsmittel angreift, 2 Strukturen in Frage.[1])

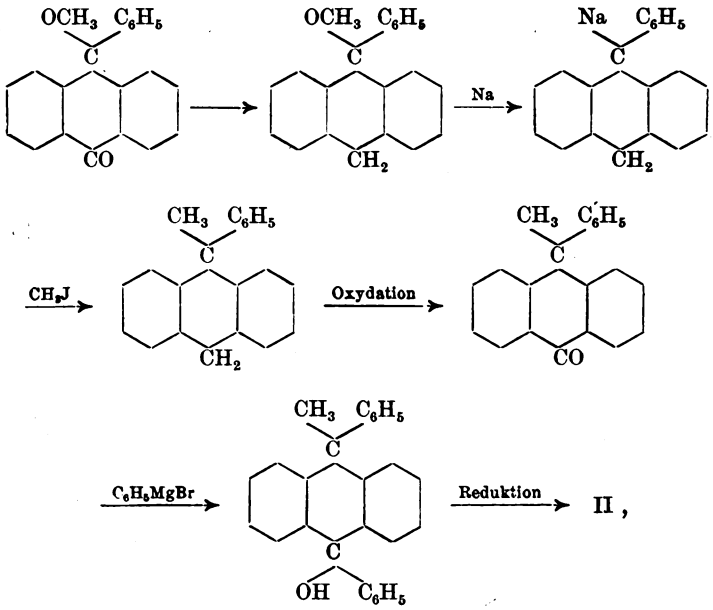


Da die beiden Isomeren von III bekannt sind (Schmelzpunkt 112 und 133°), beschäftigten wir uns zunächst mit der Synthese von II. Nachdem wir vergeblich versucht hatten, durch nachstehend skizzierte Methode (Versuchsreihe 1) zum Ziele zu gelangen:

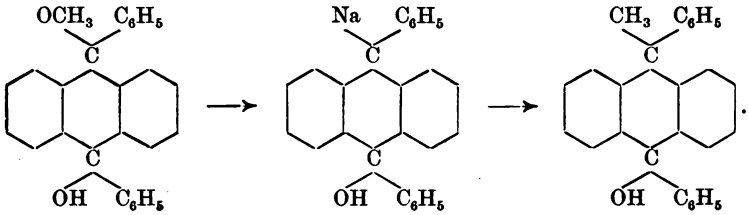


[1]) Von Bistrczycki und seinen Mitarbeitern, H. ch. A. 5, 20 (1922); 7, 935 (1924) sind Substanzen des Typus beschrieben worden, deren Reduktion zuerst zum 1,3-Diphenyl-thio-phtalan, dann zum o-Dibenzyl-benzol führte.

Digitized by Google



gingen wir folgenden recht einfachen Weg: Das 9,10-Diphenyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-dihydro-anthracen wurde mit Natriumpulver durch Ätherspaltung in die entsprechende Natriumverbindung übergeführt und diese mit Jodmethyl umgesetzt:

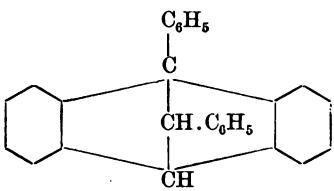


Das so erhaltene Carbinol gab bei der Reduktion glatt den gewünschten Kohlenwasserstoff (II, S. 273) vom Schmelzp. 171°. Er war nicht identisch mit dem bei 168° schmelzenden Dihydroderivat des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffs (Versuchsreihe 2).

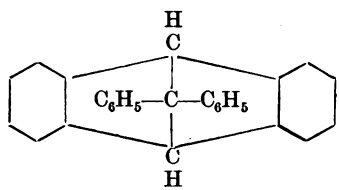
Wir erweiterten nun den Kreis unserer Versuche auf Grund der Annahme, daß bei der Einwirkung von Jod (bzw. Queck-

Digitized by Google

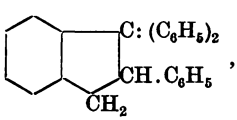
silber) auf die lithiumorganische Verbindung des Tetraphenyl-allens Phenylwanderung stattfinden könne, wie wir sie bei ähnlich komplizierten Reaktionsverläufen beobachten konnten. (Vgl. z. B. die Bildung von 1,2,3-Triphenyl-dihydro-inden aus Tetraphenyl-propylen, S. 52.) Dann kämen für den Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{20}$ noch die Strukturen

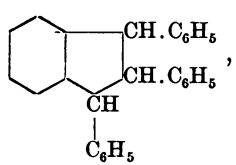


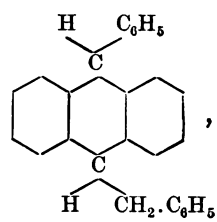
und

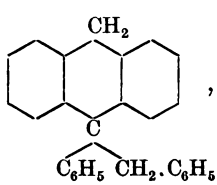


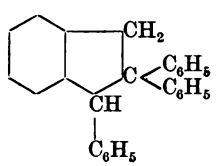
bzw. für seine Reduktionsprodukte noch die Formeln

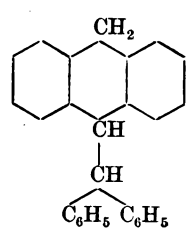
IV 

V 

VI 

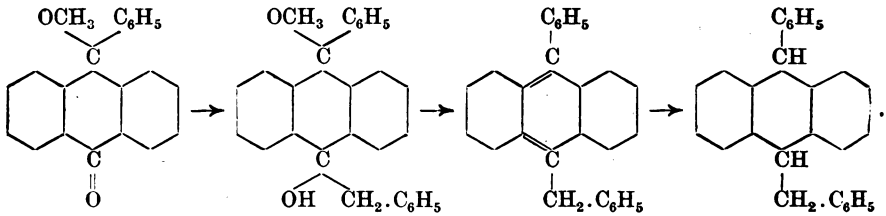
VII 

VIII 

IX 

in Frage. Die Indenderivate IV, V und VIII sind aus dem vorhergehenden Kapitel bekannt; das Anthracenderivat IX ist S. 269 beschrieben. Während uns die Synthese des Kohlenwasserstoffs VII nicht gelang, konnten wir außerordentlich leicht zu dem Körper VI gelangen: Wir setzten Phenyl-methoxy-anthron mit Benzylmagnesiumchlorid um, führten das Carbinol in das 9-Phenyl-10-benzyl-anthracen über und reduzierten letzteres durch Natriumaddition und darauffolgende Hydrolyse (Versuchsreihe 3):

Digitized by Google



Als auch diese Synthesen das erhoffte Ergebnis nicht hatten, gaben wir die Versuche auf, da wir zu der Überzeugung kamen, daß unsere Methoden nicht ausreichen würden, um auch die ringneigungsisomeren Kohlenwasserstoffe der oben formulierten Körper $C_{27}H_{22}$ zu synthetisieren. Hatten wir doch die Erfahrung gemacht, daß gerade bei dem Arbeiten auf alkaliorganischem Gebiet oft auf anderem Wege nicht zugängliche Isomere entstehen.

Versuche.

Synthese des 9,10-Diphenyl-9-methyl-9,10-dihydro-anthracens.

Versuchsreihe 1.

Wir wollten das Phenyl-methoxy-anthron entweder mittels Natrium und Amylalkohol oder durch katalytische Stickstoffabspaltung aus seinem Hydrazon in das 9-Phenyl-9-methoxy-9,10-di-hydro-anthracen überführen.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Phenyl-methoxyanthron: 3 g Keton (Darstellung vgl. S. 150) wurden in 55 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und 3,8 g Natrium allmählich eingetragen. Die braune Lösung wurde in Wasser gegossen, das mit 15 ccm Eisessig angesäuert worden war. Beim Stehen über Nacht verfärbte sich die Lösung nach Grün und schied schimmernde Krystalle ab. Aus Benzin prachtvolle, zentrisch gruppierte Nädelchen vom Schmelzp. 87—88°. Eine weitere Portion erhielt man nach dem Abtreiben des Amylalkohols mit Wasserdampf, Aufnehmen mit Äther und Abdunsten des letzteren. Die Analyse der 2 Stunden in der Trockenpistole (Aceton) getrockneten Substanz, erwies, daß ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ entstanden war; er war identisch

Digitized by Google

mit dem S. 163 beschriebenen *9-Phenyl-9,10-dihydro-anthracen* vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1800 g Subst.: 0,6197 g CO_2, 0,1038 g H_2O.

$C_{20}H_{16}$	Ber.	C 93,8	H 6,2
	Gef.	„ 93,9	„ 6,4.

Hydrazon des Phenylmethoxyanthrons: 8 g Keton wurden mit 2 ccm Hydrazinhydrat und 5 ccm Propylalkohol zwölf Stunden auf 100° erhitzt. Im Rohr herrschte schwacher Druck; es war erfüllt von goldgelben Blättchen, die abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen wurden. Ausbeute 7,1 g. Leicht löslich in Aceton und Essigester. Aus Benzin erhielt man durchsichtige, hellgelbliche Säulen mit aufgesetzten unsymmetrischen Pyramiden. Schmelzp. 142°. Die Substanz, die ebenso wie das Keton Schwefelsäure blutrot färbte, wurde zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,2468 g Subst.: 0,7293 g CO_2, 0,1257 g H_2O.

$C_{21}H_{18}ON_2$	Ber.	C 80,3	H 5,7
	Gef.	„ 80,6	„ 5,7.

0,2768 g Subst. in 15,75 g Benzol: Depression 0,316°.

$C_{21}H_{18}ON$ Ber. 314. Gef. 284.

Stickstoffabspaltung aus dem Hydrazon: 1 g Natrium wurde im Bombenrohr in 12 ccm absolutem Alkohol gelöst. In die Lösung wurden 4 g Hydrazon eingetragen; sodann wurde über Nacht auf 140° erhitzt. Schwacher Druck. Die in der rotbraunen Flüssigkeit schwimmenden, schimmernden Nadeln und Blättchen wurden abgesaugt, mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert. Die bei 152° schmelzenden Drusen wurden durch Mischprobe (152°) als *Phenyl-anthracen* identifiziert.

Versuchsreihe 2.

9,10-Diphenyl-9-methyl-10-oxy-9,10-dihydro-anthracen: Schüttelt man 9,10-Diphenyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-dihydroanthracen (Darstellung S. 151) mit Natrium, so ist die Reaktion nach 8 Tagen beendet.

Durch Zusatz von 3 ccm Jodmethyl zu der vom Natrium abdekantierten gelbstichig roten Lösung (aus 5 g Ausgangs-

Digitized by Google

material), in der ein scharlachroter Niederschlag schwebte, erhielten wir eine farblose, intensiv fluorescierende Flüssigkeit, deren fester Rückstand mit konz. Schwefelsäure eine tief olivgrüne Farbreaktion gab und aus Propylalkohol oder besser aus Amylalkohol in abgeschrägten, oft vielfach geschweiften Platten und Quadern erhalten wurde, die in Lösung fluorescierten und nach dreistündigem Trocknen (Toluol) scharf bei 183—184° schmolzen.

0,1443 g, 0,1243 g Subst.: 0,4731 g, 0,4073 g CO_2 und 0,0815 g, 0,0688 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O$	Ber.	C 89,5		H 6,1	
	Gef.	„ 89,4,	89,4	„ 6,3,	6,2.

0,2489 g Substanz in 35,22 g Äthylenbromid[1]): Depression 0,273°.
$C_{27}H_{22}O$ Ber. 362. Gef. 324.

9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-9-methyl-anthracen: 0,25 g Carbinol wurden mit 0,5 g rotem Phosphor und 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) in 7 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Die Masse wurde in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen. Die fluorescierende Ätherlösung hinterließ nach dem Waschen mit Natronlauge beim Abdunsten einen festen, fluorescierenden Rückstand, der Schwefelsäure nicht mehr färbte und aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper schmolz bei 171° zu einer deutlich fluorescierenden Flüssigkeit; er wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet. Ausbeute 50 mg.

0,0614 g Subst.: 0,2100 g CO_2, 0,0352 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4	
	Gef.	„ 93,3	„ 6,4.	

Synthese des 9-Phenyl-10-benzyl-9,10-dihydroanthracens.

Versuchsreihe 3.

9-Phenyl-10-benzyl-9-methoxy-10-oxy-9,10-dihydroanthracen: Zu der Grignardlösung aus 4,9 g Magnesium und 25,3 g (= 23 ccm) Benzylchlorid wurden 15 g Phenylmeth-

[1]) Die Konstante für trockenes Äthylenbromid beträgt nach Raoult, A. ch. phys. [6] 2, 66 (1884) $k = 12,5$.

Digitized by Google

oxyanthron feingepulvert zugesetzt. Die grünliche Flüssigkeit wurde 3 Stunden gekocht und über Nacht stehengelassen. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure fiel das gesamte Produkt aus; es wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Haarfeine, schwach bläulich schimmernde Nadeln vom Schmelzp. 151°, welche konzentrierte Schwefelsäure tiefgrün färbten (im ersten Augenblick etwas braunstichig) und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden. Ausbeute 6,7 g.

0,0981 g Subst.: 0,3072 g CO_2, 0,0544 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$	Ber.	C 85,7	H 6,1
	Gef.	„ 85,4	„ 6,2.

9-Phenyl-10-benzyl-anthracen: 3 g des vorstehend beschriebenen Körpers wurden mit 6 g rotem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) in 85 ccm Eisessig 3 Stunden gekocht. Dann wurde die Masse in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen und der Äther mit Natronlauge gewaschen und abdestilliert. Die hinterbleibende braune Schmiere ging beim Digerieren mit warmem Methylalkohol in einen festen Körper über. Dieser wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Propylalkohol in Form silberig glänzender Blättchen mit grünlichem Oberflächenschimmer erhalten, die mit Schwefelsäure eine schnell verblassende Rosafärbung gaben und bei 151° schmolzen. (Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial etwa 130°.) Die Substanz bildete ein stark reibungselektrisches Pulver und entfärbte chloroformische Bromlösung in der Kälte nicht.[1]) Trocknung: 2 Stunden (Toluol).

0,1041 g Subst.: 0,3584 g CO_2, 0,0568 g H_2O.

$C_{27}H_{20}$	Ber.	C 94,2	H 5,8
	Gef.	„ 93,9	„ 6,1.

Daß in diesem Versuch Phosphor und Jodwasserstoff nicht weiter reduzieren, steht in Übereinstimmung mit Erfahrungen, die wir auch sonst an Anthracenderivaten gemacht haben.

[1]) Vor kurzem ist dieser Kohlenwasserstoff (aus Eisessig, Schmelzpunkt 155°) auf ähnlichem Wege von Barnett, Cook und Wiltshire, Soc. **131**, 1724 (1927) dargestellt worden.

Digitized by Google

Darstellung des 9,10-Dihydro-9-phenyl-10-benzyl-anthracens: Beim Schütteln mit Natriumpulver wurde die Lösung des Phenyl-benzylanthracens zuerst tiefblau; die Farbe ging aber bei 3 tägigem Schütteln in ein undurchsichtiges Braunviolett über. Mit Alkohol entstand eine gelbliche Lösung; das aus ihr hinterbleibende Öl krystallisierte beim Verreiben mit Methylalkohol schnell. Aus viel Methylalkohol scharf ausgebildete, gestreckte Täfelchen vom Schmelzp. 119°, die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Benzol) getrocknet wurden.

0,1611 g Subst.: 0,5511 g CO_2, 0,0929 g H_2O.

$C_{27}H_{22}$	Ber.	C 93,6	H 6,4
	Gef.	„ 93,3	„ 6,5.

Digitized by Google

IV. Über Additionsprodukte von Natrium an Kohlenstoff–Stickstoff- und Stickstoff–Stickstoff-Doppelbindungen.

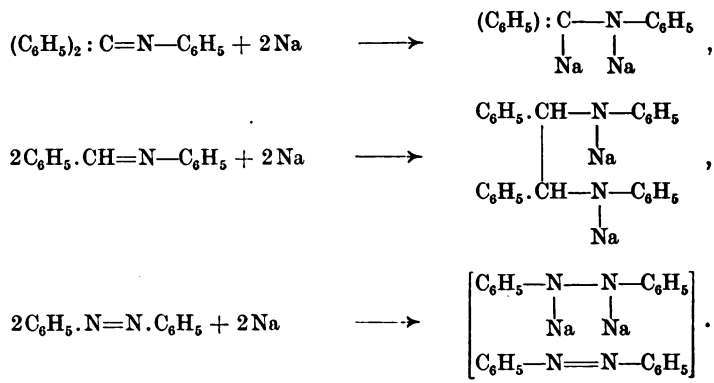
Schon in der ersten Abhandlung über Alkalimetalladdition an ungesättigte Verbindungen ist im Anschluß an die Mitteilung über die Additionsfähigkeit von Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen konstatiert worden, daß auch Kohlenstoff–Stickstoff- und Stickstoff–Stickstoff-Doppelbindungen gegen Natrium additionsfähig sein können. Berichtet wurde damals über das Verhalten von Azobenzol, Benzophenonphenylimid und Benzyliden-anilin gegen Natrium.

Die Mannigfaltigkeit von Natriumadditionen an Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen und die vielseitige Reaktionsfähigkeit der dabei erhältlichen alkaliorganischen Verbindungen, wie sie inzwischen in unseren vorangehenden Abhandlungen erwiesen worden ist, veranlaßte uns, auch auf dem Gebiete der ungesättigten Stickstoffverbindungen ausgedehnte und systematische Untersuchungen anzustellen. Einerseits waren wir bemüht, möglichst vielseitiges Material auf Additionsfähigkeit zu prüfen, und andererseits haben wir an einigen Objekten die Reaktionsfähigkeit der neuen Metallverbindungen gegen mancherlei chemische Reagenzien einer Prüfung unterworfen. Im Interesse der besseren Übersichtlichkeit teilen wir den Inhalt der vorliegenden Abhandlung nach obigem Gesichtspunkt ein und bringen in Kapitel 1 die Resultate unserer systematischen Additionsversuche, in Kapitel 2 dagegen die Ergebnisse unserer Versuche über die chemische Reaktionsfähigkeit der stickstoff-natriumorganischen Verbindungen.

Kapitel 1. Systematische Additionsversuche.

Der Vollständigkeit der Zusammenstellung halber bringen wir kurz die bereits veröffentlichten Ergebnisse über die Addition von Natrium an Benzophenon-phenylimid, Benzylidenanilin und Azobenzol durch folgende drei Reaktionsgleichungen in Erinnerung:

Digitized by Google



Hier wie in den im folgenden beschriebenen Fällen waren für die Aufklärung der Reaktionsprodukte besonders zwei einfache Reaktionen von Wichtigkeit, nämlich die Umsetzungen der Metallverbindungen mit Wasser, die zum Ersatz der Alkaliatome durch Wasserstoff führten, und die Umsetzungen mit Kohlendioxyd, aus denen stickstoff-carbonsaure Salze resultierten.

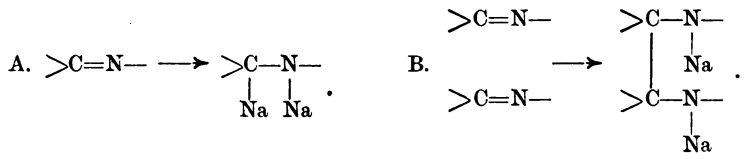
Zur Erleichterung des Überblicks und der notwendigen allgemeinen Besprechung fassen wir das gesamte Material in einzelne kleine Tabellen zusammen. Wir nehmen dabei folgende Gliederung vor:

I. Azomethin-Gruppen in offenen Ketten,
II. Azomethin-Gruppen im Ring,
III. Ketazine, Aldazine und Hydrazone,
IV. Azo-Verbindungen und Tetrazene

und bringen spezielle Angaben im experimentellen Teil.

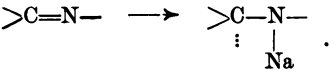
Die Tatsache, daß Azomethin-Verbindungen sich in ihrem Verhalten gegen Natrium insofern wesentlich voneinander unterscheiden können, als einerseits die Möglichkeit besteht zur Absättigung der Doppelbindung durch zwei Alkaliatome und andererseits zur Absättigung durch Aufnahme von einem Natriumatom am Stickstoff unter gleichzeitiger Kohlenstoffkondensation zweier Moleküle, haben die früher mitgeteilten Beobachtungen am Benzophenon-phenylimid und Benzylidenanilin erkennen lassen.

Digitized by Google



Unsere Versuchsergebnisse bei den Azomethin-Verbindungen haben gezeigt, daß, falls nicht besondere Komplikationen (wie beim Aceton- und Methyläthylketon-anil) eintreten, diese beiden einfachen Typen von Additionsvorgängen bei den Azomethin-Verbindungen universell sind. Zunächst sei darauf hingewiesen, daß sich in bezug auf Additionsneigung deutlich eine Überlegenheit des ungesättigten Stickstoffs gegenüber dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom dokumentiert. Zur Beantwortung der Frage, welche besonderen Umstände zum Reaktionsverlauf im Sinne des Schemas A und welche zu Umsetzungen im Sinne von Schema B führen, hat uns folgende Überlegung gebracht:

Während bei den meisten Additionsreaktionen an ungesättigte Verbindungen, z. B. bei der Addition von Halogen, ein Molekül des anorganischen Addenden sich an je zwei zusammengehörige ungesättigte Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome anlagert, also praktisch gleichzeitig das Paar ungesättigter Atome absättigt, ist die Addition von Alkalimetall als einem *monoatomaren* Stoff zeitlich jedenfalls gestuft; denn hier ist natürlich kein Grund gegeben, daß zwei schon vorher freie Einzelatome ihre Bindungsstellen gleichzeitig aufsuchen. Durch Addition des ersten Natriumatoms, die normalerweise an dem für Alkalimetall affineren Stickstoffatom stattfindet, entsteht in erster Reaktionsstufe ein freies Radikal:

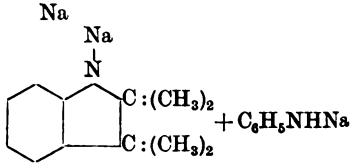


Es hängt nun von der Alkaliaffinität des Kohlenstoffatoms ab, die nach unseren vielfältigen Erfahrungen eine Funktion der stärkeren oder schwächeren Belastung des Kohlenstoffatoms durch aromatische oder ungesättigte aliphatische Reste ist, oder mit anderen Worten von der Reaktionsgeschwindigkeit

Digitized by Google

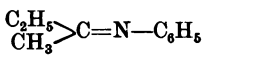
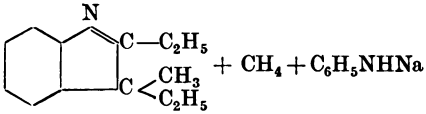
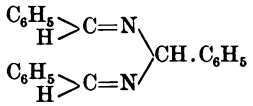
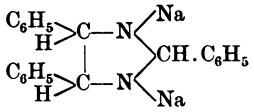
Tabelle I.

Azomethin-Gruppen in offenen Ketten.

Nr.	Einwirkung von Natrium auf	führt zu
1	$(C_6H_5)_2:C=N-C_6H_5$ Benzophenon-anil	$(C_6H_5)_2:C(Na)-N(Na)-C_6H_5$
2	$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=N-C_6H_5$ Acetophenon-anil	$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(Na)-N(Na)-C_6H_5$
3	$\begin{matrix}C_6H_4\\\vert\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C=N-C_6H_5$ Fluorenon-anil	$\begin{matrix}C_6H_4\\\vert\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C(Na)-N(Na)-C_6H_5$
4	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!C=N-C_2H_5$ Benzyliden-äthylamin	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!C(Na)-N(Na)-C_2H_5$
5	$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=N-CH_2.C_6H_5$ Acetophenon-benzylimid	$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(Na)-N(Na)-CH_2.C_6H_5$
6	$\begin{matrix}C_6H_4\\\vert\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C=NH$ Fluorenon-imin	$\left[\begin{matrix}C_6H_4\\\vert\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C(Na)-NH(Na) + \begin{matrix}C_6H_4\\\vert\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C=NH\right]$
7	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!C=N-C_6H_5$ Benzyliden-anilin	$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!C(N(Na)C_6H_5)$ $\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!C(N(Na)C_6H_5)$
8	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=N-C_6H_5$ Aceton-anil	$(CH_3)_2:C(Na).N.C_6H_5$ $(CH_3)_2:C(Na).N.C_6H_5$ bzw.  $+ C_6H_5NHNa$

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Einwirkung von Natrium auf	führt zu
9	 Methyl-äthyl-keton-anil	analog wie bei 8 bzw. 
10	 Hydrobenzamid	

zwischen dem dreiwertigen Kohlenstoff des freien Radikals und dem Alkalimetall, ob sich solche Metalladdition vollzieht oder ob eine Absättigung zweier Radikale im Sinne von Schema B (Seite 283) statthat. Je größer die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der Addition am Stickstoff und der Addition am Kohlenstoff ist, desto wahrscheinlicher ist die Reaktion nach Schema B. Zum besseren Verständnis des Gesagten wollen wir aus den in der Tabelle I gebrachten Beispielen einige Fälle in diesem Sinne diskutieren.

Benzophenon-phenylimid und Benzyliden-anilin (I, 1 und I, 7).

Aus den Studien über Alkalimetalladdition an Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen wissen wir, daß die Natriumaddition beim Tetraphenyläthylen unverhältnismäßig schneller verläuft als beim sym. Diphenyläthylen (Stilben). Die Affinität der Gruppe $(C_6H_5)_2:C=$ erweist sich somit viel größer als die der Gruppe $H_5C_6HC=$. Dementsprechend vollzieht sich die Addition beim Benzophenon-phenylimid im Sinne von Schema A, beim Benzyliden-anilin nach Schema B.

Benzyliden-äthylamin (I, 4). Bei dieser Verbindung trägt der Stickstoff einen Alkylrest, von dem wir aus vielen Erfahrungen bei Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen wissen, daß er nicht die additionsbegünstigende Wirkung von

Digitized by Google

Arylgruppen besitzt. Im Falle des Benzylidenäthylamins scheint infolgedessen das Metalladditionsbestreben des ungesättigten Kohlenstoffatoms und Stickstoffatoms etwa von gleicher Größenordnung zu sein. Damit ist die nach unseren Darlegungen erforderliche Vorbedingung für Reaktionsverlauf A erfüllt.

Aceton-anil und Methyl-äthyl-keton-anil (I, 8 und I, 9). Da bei Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen die Gruppierung $(Alkyl)_2:C=$ nicht die geringste Additionsfähigkeit gezeigt hat, steht der für die beiden Anile oben formulierte Reaktionsverlauf mit unseren Darlegungen ebenfalls in Übereinstimmung. In ganz analoger Weise lassen sich alle derartigen Fälle sinngemäß interpretieren.

Fluorenon-imin (I, 6). Von besonderem Einfluß auf Reaktionsverläufe kann der Umstand sein, daß ein Natriumadditionsprodukt zur Bildung einer unlöslichen Molekularverbindung mit einem Molekül des ungesättigten Ausgangsmaterials befähigt ist. In solchem Falle bleibt die Addition bei der Bildung des ungesättigten Komplexes stehen. Bei unseren Untersuchungen sind wir in der Reihe der Azomethin-Verbindungen in offenen Ketten nur auf einen derartigen Fall gestoßen, nämlich den des Fluorenonimins; dagegen haben wir im Phenazin (Tabelle II, 5), Fluorenon-ketazin (Tabelle III, 3) und im Azobenzol (Tabelle IV, 1) andere Beispiele für diesen Reaktionstypus gefunden.

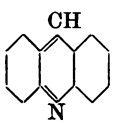
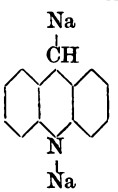
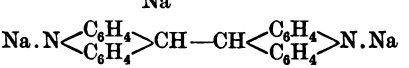
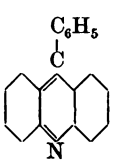
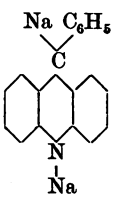
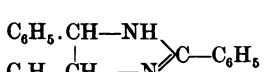
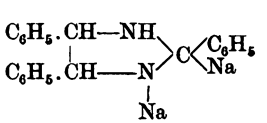
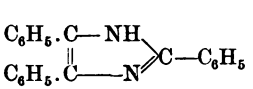
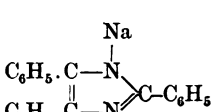
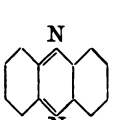
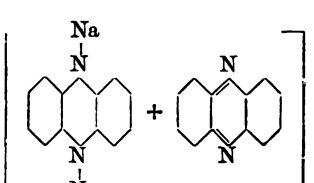
Zu den in dieser Tabelle zusammengestellten Resultaten ist folgendes zu bemerken: Es ist offensichtlich für die Additionsvorgänge an Azomethingruppen ohne wesentlichen Einfluß, ob letztere sich in offenen Ketten oder in Ringen befinden. Einen besonders schönen Beleg für die von uns oben gegebene Begründung der Reaktionsverläufe A und B sehen wir in dem Resultat, zu welchem wir mit unseren Versuchen am *Acridin* (II, 1) gekommen sind. Das Natrium–Stickstoffadditionsprodukt dieser Verbindung betätigt seine Affinität zu einem zweiten Natriumatom offensichtlich mit einer ähnlichen Geschwindigkeit, wie seine Tendenz, sich durch Kondensation mit seinesgleichen zu stabilisieren. Es erscheint uns durchaus wahrscheinlich, daß auch bei den

Digitized by Google

anderen Reaktionsverläufen stets Typus *A* und Typus *B* nebeneinander statthaben, daß aber praktisch der eine Reaktionsverlauf so sehr in den Vordergrund tritt, daß die Produkte des anderen Reaktionsverlaufes nicht merkbar in Erscheinung treten.

Tabelle II.

Azomethin-Gruppen in Ringen.

Nr.	Einwirkung von Natrium auf	führt zu
1	Acridin 	 und 
2	Phenylacridin 	
3	Amarin 	
4	Lophin 	
5	Phenazin 	

Digitized by Google

Beim *Lophin* (II, 4) stoßen wir auf das erste Beispiel, bei welchem Natrium nicht addiert, sondern Wasserstoff substituiert wird. Die durch diese Substitution an den Tag tretende „saure" Natur des am Stickstoff gebundenenen Wasserstoffatoms erklärt sich zweifellos daraus, daß außer dem Wasserstoffatom an das betreffende Stickstoffatom zwei Kohlenstoffatome mit doppelten Bindungen geknüpft sind. Es überrascht uns nicht, daß die Wirkung des Natriums sich auf die Substitution beschränkt, obwohl in dem Molekül der entstandenen natrium-stickstoff-organischen Verbindung noch zwei im allgemeinen alkalimetalladditionsfähige Doppelbindungen vorhanden sind. Vielmehr entspricht die Resistenz des Natriumsubstitutionsproduktes gegen Natriumaddition der bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen wiederholt gemachten Beobachtung, daß im allgemeinen die Additionskraft eines mehrfach ungesättigten Moleküls erschöpft ist, sobald an einer Stelle Alkalimetall aufgenommen ist.

Einen eigenartigen Typus von Körpern mit Kohlenstoff–Stickstoff-Doppelbindung stellen die *Hydrazone* dar. Während Benzophenonhydrazon (III, 5) vom Natrium überhaupt nur substituiert wird[1]), findet bei dem Phenyl-, Methyl-phenyl- und Diphenyl-hydrazon des Benzophenons auch eine Zerreißung des Moleküls zwischen den Stickstoffatomen statt. Damit im Zusammenhang dürfte die von uns beobachtete Tatsache stehen, daß die Lösungen dieser Körper beim Erhitzen reversible Farbvertiefung geben, einen Effekt, der nach den zuerst von Lecher[2]) entwickelten Anschauungen über „Solvatochromie" stets mit einer Valenzauflockerung im Molekül parallel zu gehen pflegt.

Als das eine Spaltstück dieser Hydrazone tritt nach der Hyrdolyse primär stets Benzhydrylamin auf, was den Schluß

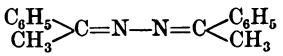
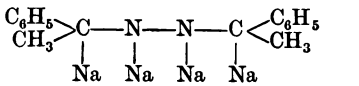
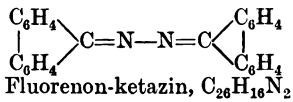
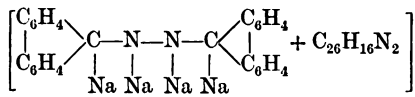
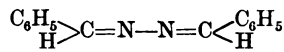
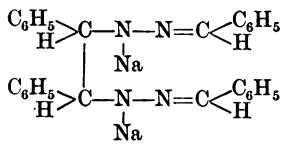
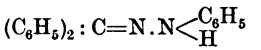
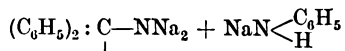
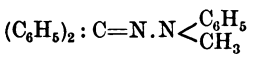
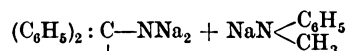
[1]) Als interessante Parallele zu dieser Beobachtung sei folgendes angeführt: Bei der Untersuchung des Verhaltens von Kohlenstoff–Stickstoff-Doppelbindungen gegen Diphenylketen stellte Staudinger (Ketene, S. 104; vgl. Diss. Kober, Straßburg 1909 und Diss. Suter, Zürich 1920) fest, daß direkte Verknüpfung auxochromer Gruppen mit dem Azomethin-chromophor, wie sie in den Hydrazonen und Oximäthern vorliegt, die Reaktivität der Doppelbindung völlig vernichtet.

[2]) B. 57, 757 (1924). Vgl. B. 48, 526, 1425 (1915).

Digitized by Google

Tabelle III.

Ketazine, Aldazine und Hydrazone.

Nr.	Einwirkung von Natrium auf	führt zu
1	 Acetophenon-ketazin	
2	$(C_6H_5)_2 : C{=}N{-}N{=}C : (C_6H_5)_2$ Benzophenon-ketazin	$(C_6H_5)_2 : C(Na){-}N(Na){-}N(Na){-}C : (C_6H_5)_2$
3	 Fluorenon-ketazin, $C_{26}H_{16}N_2$	
4	 Benzalazin	
5	$(C_6H_5)_2 : C{=}N.NH_2$ Benzophenon-hydrazon	$(C_6H_5)_2 : C{=}N.NHNa$
6	$(C_6H_5)_2 : C{=}N.N : (C_6H_5)_2$ Benzophenon-diphenylhydrazon	$(C_6H_5)_2 : C(Na){-}NNa_2 + NaN : (C_6H_5)_2$
7	 Benzophenon-phenylhydrazon	
8	 Benzophenon-methylphenylhydrazon	

nahelegt, daß die intensive blauviolette Farbe der bei diesen Versuchen entstehenden Lösungen auf eine Verbindung der merkwürdigen Formel $(C_6H_5)_2 : C(Na){-}N(Na)_2$ zurückgeht. Das Amin wurde jedoch stets nur dann erhalten, wenn die durch Hydrolyse des alkaliorganischen Produkts erhaltene Lösung sofort mit wäßriger Salzsäure ausgezogen wurde. Dabei schied sich das Benzhydrylamin-chlorhydrat in wohl charakterisierten

Digitized by Google

Tabelle IV.

Azoverbindungen und Tetrazene.

Nr.	Einwirkung von Natrium auf	führt zu
1	$C_6H_5.N{=}N.C_6H_5$ Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$	$\left[C_6H_5{-}\underset{\displaystyle Na}{\underset{\vert}{N}}{-}\underset{\displaystyle Na}{\underset{\vert}{N}}{-}C_6H_5 + C_{12}H_{10}N_2\right]$
2	$CH_3.N{=}N.CH_3$ Azomethan	$CH_3{-}\underset{\displaystyle Na}{\underset{\vert}{N}}{-}\underset{\displaystyle Na}{\underset{\vert}{N}}{-}CH_3$
3	$(C_6H_5)_2:N{=}N{=}N{-}:(C_6H_5)_2$ Tetra-phenyl-tetrazen	$N_2 + 2\begin{matrix}C_6H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!NNa$

Krystallen ab. Arbeiteten wir jedoch die ätherische Lösung nach der Hydrolyse in der üblichen Weise auf, so hinterblieb ein basisch riechendes Öl, das beim Stehen mit Petroläther[1]) an der Luft unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung sehr bald einen krystallisierten Körper $C_{26}H_{21}N$ vom Schmelzp. 153° abschied. Wir haben für diesen die Formel eines *Benzhydryliden-benzhydrylamins* $(C_6H_5)_2:C=N\cdot CH:(C_6H_5)_2$ exakt beweisen können. Nun haben erst neuerdings St. Goldschmidt und Reichel[2]) in einer interessanten Arbeit gezeigt, daß Benzhydrylamin bei der Oxydation (mit Sauerstoff bei 120°) in die formulierte Schiffsche Base übergeht und den Mechanismus der eigenartigen Reaktion erschöpfend untersucht, so daß auch der besprochene, von uns beobachtete Reaktionsverlauf als ein Oxydationsvorgang geklärt ist.

Zu dem Verhalten von Azomethan und Azobenzol bei der Natriumaddition möchten wir bemerken, daß es sicherlich unrichtig wäre, anzunehmen, die Affinität zum Alkalimetall sei im Azomethan größer als in der aromatischen Azoverbindung. Daß die letztere sich gegen Natrium nicht mehr additionsfähig erweist, wenn pro 2 Moleküle Azoverbindung 2 Atome Natrium aufgenommen sind, hat nämlich fraglos einzig den Grund, daß die gebildete Doppelverbindung durch

[1]) B. 57, 757 (1924). Vgl. B. 48, 526, 1425 (1915).
[2]) A. 456, 152 (1927).

Digitized by Google

ihre praktisch vollständige Unlöslichkeit in Äther zu weiterer Natriumaufnahme unfähig ist. Beim Azomethan existiert eine solche schwer lösliche Doppelverbindung nicht, was daraus hervorgeht, daß die ätherische Lösung dieser Verbindung vom Beginn der Addition bis zu ihrer Vollendung kein schwer lösliches oder unlösliches Reaktionsprodukt ausscheidet.

Versuche.

I, 2. Acetophenon-anil.

Darstellung nach Reddelien.[1]) Die Ausbeute an reinem, zweimal im Vakuum destilliertem und nach dem Erstarren auf Schamotte abgepreßtem Anil (Schmelzp. 41°) betrug 11 g aus 20 g Acetophenon. Da die Substanz sich beim Stehen zersetzt, wurde sie sofort nach der Darstellung in Äther gelöst und mit Natrium in Reaktion gebracht. Die Flüssigkeit färbte sich augenblicklich kirschrot; doch ging diese Farbe in kurzer Zeit in ein tiefes Rotbraun über.

Beim Versetzen mit Alkohol entstand eine hellgelbe Lösung. Das aus ihr hinterbleibende Öl wurde bei 11 mm fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 170 und 172° (Badtemp. 180—185°) als schwach gelbliches, zähes Öl über. Beim Verreiben einer Probe des Öles mit verd. Salpetersäure schied sich sofort ein krystalliner Körper ab, der, aus reichlich Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und getrocknet, bei 162° schmolz. Das in analoger Weise dargestellte Sulfat bildete nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser prächtige Nadelbüschel, und schmolz bei 143°. Nach diesen Daten war es sicher, daß das von Busch[2]) aus Benzyliden-anilin und Methylmagnesiumjodid erhaltene *α-Phenäthyl-anilin* ($Kp._{20}$ 183°; Schmelzpunkt des Nitrats 162—163°; des Sulfats 142—143°) vorlag.

Die ätherische Lösung des Additionsproduktes bildete bei der Einwirkung von Kohlendioxyd ein farbloses, schweres

[1]) B. **43**, 2478 (1910).
[2]) B. **37**, 2691 (1904).

Digitized by Google

Krystallpulver, das in der üblichen Weise unter Kohlendioxyd isoliert wurde. An der Luft verschmierte es schnell.

0,1430 g Subst.: 0,0635 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{13}O_4Na_2$ Ber. Na 14,6 Gef. 14,4.

Die freie Carbon-carbamin-säure konnte wegen ihrer sehr großen Unbeständigkeit nicht isoliert werden.

I, 3. Fluorenon-anil.

Die beste Vorschrift für die Darstellung des Anils ist die von Reddelien[1]), die Chlorzink als Kondensationsmittel verwendet. Der Körper wird am besten aus Petroläther (40—60°) umkrystallisiert. Glänzende Blättchen und Täfelchen. Ausbeute 3 g aus 5 g Fluorenon.

Mit Natrium wurde die ätherische Lösung des Anils sehr bald braun. Reaktionsdauer 2 Tage. Mit Alkohol entfärbte sich die Lösung. Schon während des Abdestillierens des Äthers schieden sich gelbe, seidenglänzende Nädelchen ab. Die Hauptmenge, ein gelbes Öl, erstarrte erst beim Abkühlen. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und aus Amylalkohol umkrystallisiert. Prächtige, verfilzte voluminöse Nädelchen, die in großen Krystallen einen schwach rötlichen Oberflächenschimmer zeigten, bei 124° schmolzen und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Alkohol als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden. Es lag in ihnen das schon bekannte[2]) *9-Anilino-fluoren* vor.

0,1068 g Subst.: 0,3470 g CO_2, 0,0554 g H_2O.

$C_{19}H_{15}N$ Ber. C 88,7 H 5,8
Gef. „ 88,6 „ 5,8.

0,1412 g Substanz in 12,93 g Benzol: Depression 0,218°.

$C_{19}H_{15}N$ Ber. 257. Gef. 256.

Einwirkung von trocknem Kohlendioxyd auf die alkaliorganische Verbindung lieferte einen gelblichen, krystallinen Niederschlag. Die beim Ansäuern seiner wäßrigen Lösung sich abscheidende Substanz war zuerst klebrig, wurde aber bald hart und bröckelig. Sie erwies sich in Eisessig, Aceton und

[1]) B. 43, 2479 (1910).

[2]) Staudinger u. Gaule, B. 49, 1956 (1916); Courtot u. Petitcolas, C. r. 180, 297 (1925).

Digitized by Google

Methylalkohol leicht löslich; aus viel Benzol oder Toluol dagegen kann sie gut umkrystallisiert werden. Das so erhaltene Krystallpulver schmolz bei 217° unter Gasentwicklung, nachdem schon bei 195° Gelbfärbung begonnen hatte. Bereits nach dem ersten Umkrystallisieren analysenrein erhält man die Säure auch aus Wasser: bei langsamer Abkühlung prachtvoll ausgebildete Rhomboeder. Die so gereinigte Säure beginnt in lufttrocknem Zustand bei 180° durchscheinend zu werden, schmilzt aber erst bei 220° unter Gasentwicklung klar. Diese Erscheinung beruht auf der Anwesenheit von 1 Mol Krystallwasser.

0,0804 g lufttrockne Säure verloren bei dreistündigem Erhitzen in der Trockenpistole (Toluol) 0,0047 g an Gewicht.

$C_{20}H_{15}O_2N + 1\,H_2O$ Ber. H_2O 5,6 Gef. H_2O 5,8.

Die so getrocknete Säure schmolz nun glatt bei 217°. Die Analyse ergab, daß die erwartete *9-Anilido-fluoren-9-carbonsäure* vorlag.

0,1340 g Subst.: 0,3916 g CO_2, 0,0637 g H_2O.

$C_{20}H_{15}O_2N$ Ber. C 79,7 H 5,0
Gef. „ 79,7 „ 5,3.

I, 4. Benzyliden-äthylamin.

Die Schiffsche Base wurde nach Zaunschirm[1]) aus 33 ccm 33-proc. wäßriger Äthylaminlösung und 25 ccm Benzaldehyd dargestellt. $Kp._{12}$ 117°. Ausbeute 16 g.

Beim Zugeben von Natriumpulver zur Lösung des Körpers trat, auch bei verdünnten Lösungen, so heftige Erwärmung ein, daß gekühlt werden mußte. Die Lösung färbte sich dunkelrot.

Beim Zersetzen mit Alkohol wurde ein gelbliches Öl erhalten, das nach zweimaliger Vakuumdestillation konstant unter 15 mm bei 82—83° siedete (Badtemp. 95°) und jetzt eine farblose, stark lichtbrechende und leicht bewegliche Flüssigkeit darstellte, die einen wesentlich angenehmeren Geruch besaß als das Benzyliden-äthylamin.

[1]) A. 245, 279 (1888).

Digitized by Google

Es lag das *Benzyl-äthyl-amin* vor, das bereits von Zaunschirm als ein nach Heringslake riechendes Öl vom $Kp._{740}$ 191—194° beschrieben ist.

0,1486 g Subst.: 0,4359 g CO_2, 0,1315 g H_2O.

$C_9H_{13}N$	Ber.	C 80,0	H 9,6
	Gef.	„ 80,0	„ 9,9.

0,3701 g Substanz in 12,65 g Benzol: Depression 1,105°.

$C_9H_{13}N$ Ber. 135. Gef. 135.

I, 5. Acetophenon-benzyl-imid.

Darstellung nach Reddelien[1]); nur wurde das rohe Produkt in Kältemischung abgekühlt und mit einigen Tropfen Methylalkohol versetzt. Nach wenigen Augenblicken erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, abgepreßt und aus etwa dem gleichen Volumen Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 45°. Mit Natrium entstand sofort eine kirschrote Lösung, doch blieb die Flüssigkeit völlig durchsichtig.

Als Hydrolyseprodukt wurde nach zweimaliger Vakuumdestillation ein konstant bei 176° und 19 mm siedendes, gelbliches, schwer bewegliches Öl erhalten, das durch ein aus verdünntem Methylalkohol in prachtvollen Nadeln krystallisierendes Perchlorat charakterisiert ist. Es lag das α-Phenäthylbenzylamin vor, das bereits von Parck[2]) als farblose Flüssigkeit vom $Kp._{15}$ 171° beschrieben wurde.

0,0812 g Subst.: 0,2540 g CO_2, 0,0575 g H_2O.

$C_{15}H_{17}N$	Ber.	C 85,3	H 8,1
	Gef.	„ 85,3	„ 7,9.

0,2439 g Substanz in 16,93 g Benzol: Depression 0,362°.

$C_{15}H_{17}N$ Ber. 211. Gef. 203.

I, 6. Fluorenon-imin.

Das zur Darstellung des Imins[3]) notwendige, bereits wiederholt beschriebene[4]) Fluorenonoxim wird zweckmäßig folgendermaßen hergestellt: 20 g Fluorenon werden in 250 ccm Alkohol gelöst. Dann wird eine Auflösung von 24 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 160 ccm Wasser

---

[1]) B. **53**, 338 (1920). [2]) J. pr. [2] **86**, 284 (1912).

[3]) Kliegl, B. **43**, 2494 (1910).

[4]) Spiegler, M. **5**, 195 (1884); J. Schmidt u. Söll, B. **40**, 4258 (1907); Wislicenus, B. **41**, 3335 (1908); Wegerhoff, A. **252**, 35 (1889); endlich neuerdings Moore u. Huntress, Am. Soc. **49**, 2621 (1917).

Digitized by Google

und darauf eine solche von 40 g Ätznatron in 80 ccm Wasser hinzugefügt, wobei heftiges Aufsieden und Dunkelfärbung eintritt. Nach zweistündigem Kochen gießt man die Masse in Wasser und säuert, ohne die entstehende Trübung zu berücksichtigen, mit verdünnter Schwefelsäure an. Bei dreistündigem Stehen ballt sich der Niederschlag zusammen. Er wird auf Ton getrocknet und aus Xylol umkrystallisiert. Lange, schwach gelbliche Spieße vom Schmelzp. 193°. Ausbeute 19 g. Das aus dem Oxim erhaltene Imin muß für unsere Versuche über das Pikrat gereinigt werden. Es läßt sich gut nur aus Benzin umkrystallisieren: zu Drusen vereinigte, rechteckige, blaß strohgelbe Nadeln.

Mit Natrium wurde die Lösung des Imins — Wasserstoffentwicklung fand nicht statt — zunächst grünstichig; bald aber setzte sich, vom Natrium ausgehend, ein blaustichiges Rot in der ganzen Flüssigkeit durch; nach acht Tagen war die letztere von einem ganz dicken Schlamm erfüllt, bei dessen Abdekantieren reichlich Natrium mit überging. Zunächst sei die Umsetzung mit *Kohlendioxyd* behandelt. Die Masse wurde zuerst blaugrün, dann farblos. Nach dem Ausschütteln mit Wasser wurde aus dem Äther sehr viel Fluorenonimin isoliert. Das Wasser gab beim Erwärmen einen flockigen Ausfall, der nach dem Erkalten abgesaugt wurde und nach dem Trocknen auf Ton unter schwacher Grünfärbung und Zersetzung bei 115—125° schmolz. Zur Identifizierung wurde die Substanz in absolutem Äther suspendiert und mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt. Der dabei ausfallende Körper wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Herrliche, zugespitzte Nädelchen, die nach vorhergehender Sinterung bei 257° unter Zersetzung schmolzen und nach dem Trocknen (Toluol als Heizflüssigkeit) als Chlorhydrat des *9-Aminofluorens*[1] erwiesen wurden.

0,0561 g Substanz verbrauchten 2,55 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_{12}NCl$ Ber. Cl 16,1 Gef. Cl 16,1.

Zur Sicherheit wurde nach der Vorschrift von Kuhn 9-Aminofluoren dargestellt und ins Chlorhydrat übergeführt. Es war in allen Eigenschaften identisch mit dem oben erhaltenen.

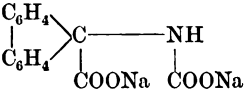
---

[1]) Wieland u. Rosecu, A. 381, 232 (1911) geben den Schmelzpunkt des Chlorhydrats auffallenderweise zu 216—217° an, Kuhn u. Jacob, B. 58, 1439 (1925), zu 255°.

Digitized by Google

Die Grünfärbung des rohen Produktes beim Schmelzen ist fraglos auf die schon von Kliegl[1]) betonte Tatsache zurückzuführen, daß Amino-fluoren in Lösung und in festem Zustande Kohlendioxyd absorbiert unter Bildung des 9-Amino-fluorensalzes der Fluorenyl-9-carbaminsäure, das unscharf und unter Grünfärbung bei 124—125° schmilzt.

Aus den wiedergegebenen Beobachtungen läßt sich folgern, daß das Fluorenon-imin mit Natrium den in Tab. I formulierten Komplex bildet, der mit Kohlendioxyd das Imin und



liefert. Die letztere Verbindung gibt beim Erwärmen der Lösung 9-Amino-fluoren bzw. ein Einwirkungsprodukt von Kohlendioxyd auf dieses.

Unter diesen Umständen, und da das Aminofluoren wenig beständig ist (s. oben), war die Aufarbeitung des mit Alkohol hydrolysierten alkaliorganischen Produktes umständlich. Es wurde fast stets nur Iminofluoren erhalten; nebenher entstanden grüne Schmieren und Ammoniak. Einmal gelang es, Di-9-fluorenylamin zu fassen, das seine Entstehung der Ammoniakabspaltung aus dem primär entstandenen Aminofluoren verdankt. Durch Anreiben der erwähnten grünen Schmieren mit Methylalkohol wurde nämlich ein fester Körper erhalten, der aus einem Gemisch gleicher Teile Benzin und Benzol in dreiseitigen prachtvollen Prismen herauskam, die bei 187° zu einer grünen, bei höherem Erhitzen braun werdenden Flüssigkeit schmolzen. In ihnen lag das Difluorenylamin vor, für das von Curtius und Kof[2]) der Schmelzp. 167°, von Goldschmidt und Reichel[3]) 198° angegeben wird. Die Substanz wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet.

0,1022 g Subst.: 0,3403 g CO_2, 0,0509 g H_2O.

$C_{26}H_{19}N$	Ber.	C 90,5	H 5,5
	Gef.	„ 90,8	„ 5,6.

I, 8. Aceton-anil.

Darstellung nach Knoevenagel.[4]) Die fast farblose ätherische Lösung des Anils gab mit Natrium schon nach

[1]) B. **59**, 631 (1916). Vgl. Kuhn u. Jacob, B. **58**, 1432 (1915), sowie St. Goldschmidt u. Reichel, A. **456**, 152 (1927).

[2]) J. pr. [2] **86**, 129 (1912). [3]) A. **456**, 163 (1927).

[4]) B. **54**, 1722 (1921). Wir nahmen das Reaktionsprodukt, weil das Wasser sich nicht absetzte, mit Äther auf, trockneten mit reichlich Natriumsulfat und destillierten nach dem Filtrieren den Äther wieder ab.

Digitized by Google

kurzer Zeit eine deutliche Grüngelbfärbung. Nach zweitägigem Schütteln vertiefte sich die Farbe nicht mehr. Die Lösung war völlig klar und besaß das Aussehen einer Uranylsalzlösung.

Beim Versetzen der abdekantierten Lösung mit Alkohol trat Entfärbung ein. Im Gange der üblichen Aufarbeitung — hier wurde natürlich nicht mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt — hinterblieb ein gelbes Öl, das bis auf einen geringen braunen Rückstand unter 21 mm Druck bei 148 bis 149° siedete. Das fast farblose Destillat roch stark nach Aminbasen; es erstarrte nach einigem Stehen zu einer von wenig Öl durchtränkten, farblosen Krystallmasse. Diese wurde durch Absaugen und Abpressen vom Öl befreit und schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (40—60°) bei 39°.

0,1043 g Subst.: 0,3140 g CO_2, 0,0913 g H_2O.

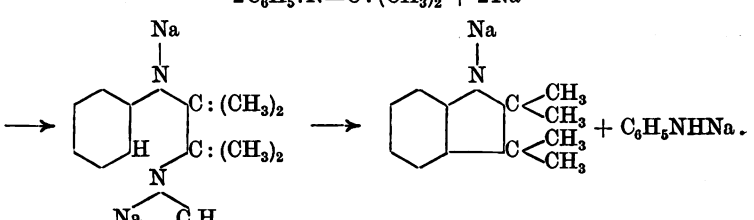
$C_{12}H_{17}N$	Ber.	C 82,3	H 9,7
	Gef.	„ 82,1	„ 9,8.

0,3219 g Substanz in 12,15 g Benzol: Depression 0,831°.

$C_{12}H_{17}N$ Ber. 175. Gef. 163.

Es lag nach diesen Werten wie nach dem Schmelzpunkt das bereits von Knoevenagel[1]) beschriebene 2,2,3,3-*Tetramethyl-indolin* vor, das ebenso wie unsere Substanz durch die Fluorescenz seiner Ätherlösung und die Rotbraunfärbung seiner schwefelsauren Lösung mit Kaliumbichromat charakterisiert ist. Reaktionsgleichung:

$$2C_6H_5.N{=}C:(CH_3)_2 + 2Na$$



Es gelang, das nach dieser Gleichung als Nebenprodukt auftretende Anilin im Vorlauf der Destillation und in dem Öl nachzuweisen, das bei der Krystallisation des Indolins abgesaugt

[1]) B. **55**, 2309 (1922).

Digitized by Google

wurde, und zwar beim Versetzen einer Probe mit einigen Tropfen Phenylsenföl und 1 Tropfen Methylalkohol, wobei die Reaktionsmasse unter Erwärmung erstarrte. Das so erhaltene Sulfocarbanilid schmolz, aus Xylol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert, bei 153° (Mischprobe 153°).

I, 9. Methyl-äthyl-keton-anil.

Darstellung nach Knoevenagel.[1]) Die mit Natrium entstehende intensiv gelbgrüne Lösung wurde nach 4 Tagen mit Alkohol zersetzt. Die erhaltene ätherische Flüssigkeit wurde an der Luft schnell dunkel. Das Reaktionsprodukt war ein schwach gelbes, zähes Öl vom $Kp._{12}$ 152—153° (das Anil hat $Kp._{14}$ 152—153°). Es roch schärfer, aber angenehmer als das Anil, mit dem es die Unlöslichkeit in verd. Essigsäure teilt, und gab weder mit Pikrinsäure noch mit Überchlorsäure definierte Produkte. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung zeigten, daß eine Substanz $C_{13}H_{17}N$ vorlag.

0,1398 g, 0,1820 g Subst.: 0,4260 g, 0,5561 g CO_2 und 0,1170 g, 0,1536 g H_2O. — 0,0893 g Subst.: 6,08 ccm N_2 (26°, 753 mm).

$C_{13}H_{17}N$	Ber.	C 83,4		H 9,1		N 7,5
	Gef.	„ 83,1,	83,3	„ 9,4,	9,4	„ 7,7.

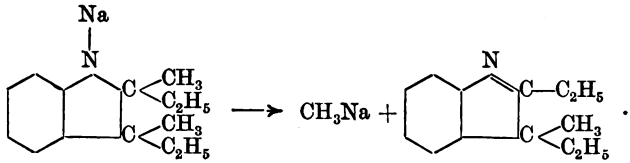
0,5208 g Substanz in 14,83 g Benzol: Depression 0,928°.

$C_{13}H_{17}N$ Ber. 187. Gef. 193.

Daß nicht das dem beim Acetonanil erhaltenen Tetramethylindolin entsprechende Dimethyl-diäthyl-indolin vorlag, zeigte neben den Analysenzahlen ($C_{14}H_{21}N$. Ber.: C 82,8 Proc., H 10,3 Proc., N 6,9 Proc., Molekulargewicht 203) die Unlöslichkeit unserer Substanz in Essigsäure. Eine Verbindung $C_{13}H_{17}N$ können wir uns unter Berücksichtigung der Tatsache, daß außer ihr Anilin entsteht, das in der weiter oben beschriebenen Weise im Vorlauf nachgewiesen wurde, nur so entstanden denken, daß pro Molekül Anil 1 Atom Natrium aufgenommen und aus 2 Molekülen zusammen 1 Mol. $C_6H_5 \cdot NHNa$ und 1 Mol. CH_3Na abgespalten wird. Das primäre Produkt wäre auch hier das tetraalkylierte Indolin.

[1]) B. 54, 1730 (1921). Die Ausbeute war infolge eintretender Verharzung stets sehr gering (ein Drittel der angegebenen).

Digitized by Google

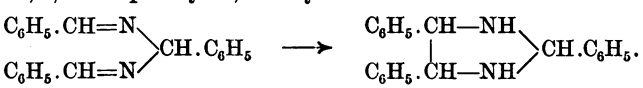


Unsere Verbindung ist also als *3-Methyl-2,3-diäthyl-isoindol* zu bezeichnen. Das angegebene Reaktionsschema erinnert an durchaus analoge Umsetzungen, die vom Äthylidenanilin zum Chinaldin[1]) und vom Acetonanil bzw. Methyläthyl-keton-anil zum 2,4-Dimethyl- bzw. 2-Methyl-4-äthylchinolin[2]) führen.

Unser Methyl-diäthyl-isoindol wurde noch durch das *Jodmethylat* charakterisiert. Letzteres wurde erhalten, indem 2,6 g Base mit 2 ccm Jodmethyl im Bombenrohr 5 Stunden auf 120° erhitzt wurden. Das schwer flüssige, gelbrote Öl wurde mit Aceton zur Krystallisation gebracht. Aus Alkohol erhielten wir schwach gelbliche, schimmernde, haarfeine Nädelchen, die bei 242° nach vorheriger Rotbraunfärbung schmolzen und sich in Wasser sehr leicht löslich erwiesen.

I, 10. Hydrobenzamid. (Bearbeitet von *Robert Israel.*)

Der Verlauf der Umsetzung des Hydrobenzamids mit Natrium stellt einen neuen Reaktionstypus dar. Das Natrium wird nämlich an den beiden Stickstoffatomen, also in 1,3-Stellung, addiert, während Kohlenstoff–Kohlenstoff-Ringschluß zum 2,4,5-Tri-phenyl-2,3-dihydro-imidazol stattfindet:



Dieser Konstitutionsformel entsprechend ist das alkaliorganische Produkt farblos.

Das Hydrobenzamid stellten wir nach der Vorschrift von Laurent[3]) her durch einfaches Stehenlassen von Benzaldehyd (oder Schütteln von in Äther gelöstem Benzaldehyd) mit der fünffachen Menge einer gesättigten wäßrigen Ammoniaklösung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Fällen mit Petroläther aus benzolischer Lösung zeigte die

[1]) v. Miller u. Plöchl, B. 27, 1298 (1894).
[2]) Knoevenagel u. Baehr, B. 55, 1912 (1922).
[3]) A. 21, 130 (1837).

Digitized by Google

Substanz den Schmelzp. 103°, im Gegensatz zur Literaturangabe (110°); die Verbrennung stimmte jedoch gut auf Hydrobenzamid.

0,1308 g Subst.: 0,4050 g CO_2, 0,0717 g H_2O.

$C_{21}H_{18}N_2$	Ber.	C 84,6	H 6,0
	Gef.	„ 84,4	„ 6,1.

Beim Stehen von Hydrobenzamid in ätherischer Suspension bzw. Lösung mit Natrium fing nach etwa 12 Stunden das Metall an, rot zu werden. Plötzlich gingen dann vom Natrium blaue Schlieren aus, die die ganze Flüssigkeit durchsetzten, aber nach einigen Minuten verschwanden, worauf ein weißer, pulveriger Niederschlag sich abschied. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Stickstoffröhre noch 1 Tag geschüttelt. Die vom Natrium abdekantierte Lösung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Aus ihr hinterblieb ein zähes, stark alkalisch reagierendes Öl, das beim Verreiben mit konzentrierter Salzsäure ein weißes Krystallpulver ausschied. Letzteres wurde in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit der zehnfachen Menge heißem Essigester versetzt. Beim Erkalten krystallisierten aus der Lösung gestreckte Tafeln aus, deren Schmelzpunkt über 285° lag, und die zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Benzol) getrocknet wurden.

0,1540 g Subst.: 0,4196 g CO_2, 0,0846 g H_2O.

$C_{21}H_{21}N_2Cl$	Ber.	C 75,0	H 6,2
	Gef.	„ 74,3	„ 6,1.

0,1143 g Substanz verbrauchten 3,3 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{21}H_{21}N_2Cl$ Ber. Cl 10,4 Gef. Cl 10,2.

Der Konstitutionsbeweis für diesen Körper ergab sich bei der Untersuchung des Amarins (II, 3).

II, 1. Acridin.

Acridin, das als ein Analogon des Anthracens betrachtet werden kann, reagierte wie dieses sehr prompt mit Natrium unter Bildung einer gelbgrünen Masse, die im Verlauf von 5 Tagen ganz allmählich violett wurde. Da das entstehende Produkt aber in Äther fast ganz unlöslich ist, ist es zweckmäßig, zur Beendigung der Reaktion noch weitere 8 Tage zu schütteln. Dann ist das Rohr von einem violetten Schlamm erfüllt,

Digitized by Google

in dem das überschüssige Natrium so suspendiert ist, daß es sich erst nach längerem Stehen unter dem spezifisch leichteren Additionsprodukt absetzt. Die Flüssigkeit erscheint schwarz.

Umsetzung mit Alkohol: Beim Zersetzen mit Alkohol fiel ein voluminöser weißer Körper aus. Die ganze Reaktionsmasse wurde gründlich mit Wasser durchgeschüttelt und dann der weiße pulvrige Körper durch Filtrieren, soweit es ging, von der Flüssigkeit befreit. Die auf dem Filter bleibende schaumige Masse wurde auf Schamotte abgepreßt und im Dampfschrank getrocknet.

Die ätherische Schicht hinterließ beim Abdunsten in reichlicher Menge schwach gelbe Säulen, die durch Krystallisation aus Alkohol oder durch Sublimation am Sandbad rein und farblos erhalten wurden. Schmelzp. 170°. Die Analyse der eine Stunde lang wie gewöhnlich (Wasser) getrockneten Substanz ergab, daß *Dihydro-acridin*[1]) vorlag.

0,0964 g Subst.: 0,3044 g CO_2, 0,0526 g H_2O.

$C_{13}H_{11}N$	Ber.	C 86,2	H 6,1
	Gef.	„ 86,1	„ 6,1.

Die Ausbeute an Dihydro-acridin beträgt etwa 35 Proc. von der des nun zu besprechenden weißen Körpers. Dieser erwies sich in den üblichen Solvenzien, ferner in Dioxan und Brombenzol völlig unlöslich. Etwas löslich war er in Pyridin (s. unten); aus Dimethylanilin ließ er sich unter großen Verlusten umkrystallisieren. Das erhaltene Pulver, das bei 279° schmolz, nachdem bei 270° die Gelbfärbung begonnen hatte, wurde nach gründlichem Waschen mit Äther 3 Stunden in der Trockenpistole (Wasser) getrocknet.

0,0977 g Subst.: 0,3095 g CO_2, 0,0486 g H_2O.

Gef. C 86,4 H 5,6.

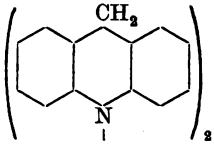
Die erhaltenen Zahlen stimmen gut auf ein *Tetrahydro-C,C'-biacridyl* der Formel $C_{26}H_{20}N_2$, für das sich C 86,7 Proc., H 5,5 Proc. berechnen.

Wir hofften, durch Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Pyridin über die Molekulargröße Aufschluß zu bekommen; doch war unsere Substanz in siedendem Pyridin nur kolloid löslich.

[1]) Graebe u. Caro, A. 158, 278 (1871). Vgl. noch Bernthsen u. Bender, B. 16, 1971 (1883).

Digitized by Google

Zweifellos ist sie identisch mit dem von Graebe und Caro[1]) in unreinem Zustand erhaltenen sogenannten unlöslichen Hydroacridin, das neben dem Dihydrokörper bei der Reduktion von Acridin mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht und sich genau wie unsere Substanz beim starken Erhitzen in Acridin und Dihydroacridin disproportioniert. Bernthsen und Bender[2]) schreiben ihm die Formel



zu. Doch ist diese deswegen unwahrscheinlich, weil ja nach allen unseren Erfahrungen Stickstoff erheblich leichter Natrium addiert als eine analoge, an einer Doppelbindung beteiligte CH-Gruppe.

Umsetzung mit Benzoylchlorid: Wir haben unsere Auffassung von der Natur des Körpers vom Schmelzp. 279° exakt beweisen können durch unsere Versuche mit Benzoylchlorid. Als wir nämlich das alkaliorganische Produkt aus Acridin bis zur Entfärbung mit Benzoylchlorid behandelten und mit Wasser durchschüttelten, blieb eine reichliche Menge Substanz ungelöst; sie entsprach offenbar unserem unlöslichen Körper vom Schmelzp. 279°. Unlöslich in Aceton, schwer löslich in Toluol und Xylol, ließ sie sich vorzüglich aus Cumol (technisch, Kp. 160—170°) umkrystallisieren: ganz kleine haarfeine Nädelchen, die nach dreistündigem Trocknen in der Trockenpistole (Anilin als Heizflüssigkeit) bei 305° rotgelb schmolzen. Daß sie nicht identisch waren mit dem oben beschriebenen Körper, zeigt sowohl das Verhalten im siedenden Cumol, in dem letzterer völlig zerstört wird, als auch die Analyse.

0,1257 g Subst.: 0,3899 g CO_2, 0,0573 g H_2O.

$C_{40}H_{28}O_2N_2$	Ber.	C 84,5	H 4,9
	Gef.	„ 84,6	„ 5,1.

Daß die eingetretenen Benzoylgruppen tatsächlich am Stickstoff sitzen, bewies eindeutig die Beobachtung, daß bei zwölfstündigem Erhitzen von 1 g Benzoylkörper mit 10 ccm 30-proc. alkoholischer Kali-

[1]) A. **158**, 281 (1871).
[2]) B. **16**, 1971 (1883).

Digitized by Google

lauge auf 150° fast die ganze Substanz zerstört wurde. Beim Ansäuern des vom Alkohol befreiten wäßrigen Auszugs der Reaktionsmasse schied sich Benzoesäure aus, während fernerhin neben etwas Ausgangsmaterial nur Acridin nachzuweisen war, das offenbar wieder der Disproportionierung des primär gebildeten Tetrahydro-biacridyls seine Entstehung verdankt. Das daneben zu erwartende Didydroacridin war wohl unter der katalytischen Einwirkung des alkoholischen Kalis oxydiert worden.

Umsetzung mit Kohlendioxyd: Durch den Verlauf der Reaktion mit Kohlendioxyd wurde gleichfalls erwiesen, daß auch das schwer lösliche Produkt durch Addition des Metalls an das Acridin, und nicht etwa durch Polymerisation entstanden war. Der erhaltene hellgelbe Niederschlag löste sich zunächst klar in Wasser. Schon nach wenigen Augenblicken fiel jedoch der Körper vom Schmelzp. 279° aus; seine Abscheidung wurde durch Erwärmen am Wasserbad vervollständigt. Offenbar lag zunächst Natriumsalz der Tetrahydro-C,C'-biacridyl-N,N'-dicarbonsäure vor, das ganz normal in seiner wäßrigen Lösung unter Abspaltung von Bikarbonat zu Tetrahydro-biacridyl hydrolysiert wurde.

Das Filtrat gab mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag, der in Natronlauge im Gegensatz zu dem ersteren Ausfall löslich war und aus 20-proc. Essigsäure bei langsamer Abkühlung in Form schwach gelber, wollig verfilzter Nädelchen herauskam. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmolz die Säure unter lebhafter Zersetzung bei 229° zu einer roten Flüssigkeit. Die Analyse des 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) getrockneten Körpers zeigte, daß in ihm die 9-10-Dihydro-acridin-9-carbonsäure vorlag.

0,0725 g Subst.: 0,1986 g CO_2, 0,0343 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_2N$	Ber.	C 74,7	H 4,9
	Gef.	„ 74,7	„ 5,3.

II, 2. 9-Phenylacridin.

Darstellung nach Bernthsen[1]): 35 g Diphenylamin, 75 g Chlorzink und 25 g Benzoesäure wurden 10 Stunden am Luftkühler auf 260° erhitzt. Die Schmelze wurde in einer Porzellanschale erstarren gelassen, gepulvert, sodann in heißem Alkohol gelöst und in viel 25-proc. wäßriges Ammoniak eingegossen. Die Ausscheidung gelbbrauner Flocken vermehrte sich, als nach Verlauf einer halben Stunde mit reichlich

[1]) A. **224**, 13 (1884).

Digitized by Google

Wasser verdünnt wurde. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt, mit Alkohol verrieben, auf Ton getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Nadelbüschel vom Schmelzp. 181°. Ausbeute 18 g.

Die gelbgrüne ätherische Lösung wurde beim Schütteln mit Natrium sofort tief blauviolett. Das Produkt der Zersetzung mit Alkohol war ein gelblicher Körper, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Propylalkohol in kleinen, zu Drusen vereinigten Nädelchen vom Schmelzp. 162,5° erhalten wurde. Es lag *Dihydrophenylacridin*[1]) vor.

0,2256 g Substanz in 13,16 g Benzol: Depression 0,348°.

$C_{19}H_{15}N$ Ber. 257 Gef. 251.

Mit Kohlendioxyd entstand ein farbloses Krystallpulver. Die aus ihm erhaltene rohe Säure färbte sich an der Luft schnell dunkel. Sie erwies sich spielend löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Benzol und Ligroin. Aus Eisessig erhielten wir sie als fast farbloses Krystallpulver, das sich bei 225—227° zu einer braunroten Flüssigkeit lebhaft zersetzte und zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet wurde. Es lag die 9,10-Dihydro-9-phenyl-acridin-9-carbonsäure vor.

0,1839 g Subst.: 0,5341 g CO_2, 0,0863 g H_2O.

$C_{20}H_{15}O_2N$	Ber.	C 79,7	H 5,0
	Gef.	„ 79,2	„ 5,3.

II, 3. Amarin. (Bearbeitet von *Robert Israel.*)

Dieser Körper, dessen Struktur eindeutig feststeht[2]), lieferte mit Natrium ein hellrotes, in Äther fast unlösliches Additionsprodukt. Nach dem Zersetzen mit Alkohol hinterblieb aus dem Äther eine Base als zähes Öl, das genau wie beim Hydrobenzamid angegeben in das reine Chlorhydrat vom Schmelzpunkt oberhalb 285° übergeführt wurde. Es erwies sich identisch mit dem aus Hydrobenzamid durch Natriumaddition und darauffolgende Hydrolyse (Seite 299) erhaltenen Produkt.

0,0660 g Substanz verbrauchten 1,98 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{21}H_{21}N_2Cl$ Ber. Cl 10,5 Gef. Cl 10,6.

[1]) A. 224, 25 (1884): Schmelzp. 163—164°.

[2]) Vgl. Japp u. Moir, Soc. 77, 608 (1900).

Digitized by Google

Die entsprechende freie Base wurde durch einen Zufall in reiner Form erhalten. Als wir nämlich die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die alkaliorganische Verbindung studierten, stellten wir fest, daß infolge der enormen Schwerlöslichkeit der letzteren nur oberflächliche Einwirkung des Gases stattfand. Nach dem Eingießen der erhaltenen Masse in Wasser war das Hauptprodukt, das sich sauerstofffrei erwies, im Äther gelöst und hinterblieb beim Abdampfen des Lösungsmittels krystallin. Aus Alkohol weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 270—271°, die zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrocknet wurden.

0,0503 g Subst.: 0,1558 g CO_2, 0,0279 g H_2O.

$C_{21}H_{20}N_2$	Ber.	C 84,0	H 6,7
	Gef.	„ 84,5	„ 6,2.

0,0787 g Substanz in 15,76 g Benzol: Depression 0,042°.

$C_{21}H_{20}N_2$ Ber. 300 Gef. 304.

Dasselbe *Dihydro-amarin* wurde erhalten durch *katalytische Hydrierung des Amarins*: 1 g Amarin wurde in 10 ccm Propylalkohol gelöst und bei Gegenwart von 1 g Palladium-Bariumsulfat 5 Stunden lang in der Siedehitze mit Wasserstoff behandelt. Die Flüssigkeit wurde filtriert und der Katalysator, da an ihm große Mengen Krystalle hafteten, mit Essigester ausgekocht. Aus beiden Lösungen fielen voluminöse seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 274—275°, identisch mit dem oben beschriebenen Dihydroamarin.

Ein Teil des Produktes wurde in Alkohol gelöst; nach Zusatz von konz. Salzsäure wurde die Lösung eingedampft. Dabei hinterblieb ein weißes Krystallpulver, das aus Alkohol-Essigester (1 : 10) in breiten Nädelchen herauskam, die in ihrem Aussehen und in ihren Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Chlorhydrat übereinstimmten.

II, 4. Lophin. (Bearbeitet von *Robert Israel.*)

Die ätherische Lösung von Lophin scheidet unter ganz schwacher Gelbfärbung beim Schütteln mit Natriumpulver allmählich einen weißen pulvrigen Niederschlag ab. Reaktionsdauer 14 Tage. Beim Öffnen der Röhre zeigt sich im Gefäß starker Überdruck. Einwirkung von Kohlendioxyd führt zur

Digitized by Google

Bildung eines flockigen Niederschlags, der nach dem Abdigerieren vom Natriumpulver beim Behandeln mit Wasser lange, seidenglänzende Nadeln liefert. Schmelzp. 275°, ebenso der Mischschmelzpunkt mit Lophin.

II, 5. Phenazin.

Phenazin liefert beim Schütteln mit Natrium ein in Äther völlig unlösliches, braunviolettes alkaliorganisches Produkt. Zu dessen Reindarstellung wurden 5 g Phenyl-biphenyl-keton mit 5 g Kaliumschnitzeln einige Stunden geschüttelt und zu der filtrierten tiefgrünen ätherischen Ketyllösung 1,7 g Phenazin in ätherischer Lösung gefügt. Das war so viel, daß bei Bildung der Dikaliumverbindung des Phenazins ein kleiner Überschuß des letzteren in Lösung bleiben mußte. Der Umstand, daß unter Ausscheidung eines braunvioletten Niederschlags die Lösung trotzdem tiefgrün blieb, also noch unverbrauchtes Ketyl enthielt, sprach für die Bildung eines Chinhydrons aus je 1 Mol. Phenazin-dikalium und Phenazin, die ja nur halb so viel Kalium erfordert wie die Bildung der Dikaliumverbindung selbst.

Diesen Schluß bestätigte auch die Analyse, die sowohl titrimetrisch als auch gravimetrisch ausgeführt wurde. Bei der ersteren Methode störte das nur schwach basische Dihydrophenazin[1]) nicht.

0,2000 g Substanz verbrauchten 8,75 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0,5465 g Subst.: 0,2107 g K_2SO_4.

$C_{24}H_{16}N_4K_2$ Ber. K 18,2 Gef. K 17,1, 17,3.

Die analoge Natriumverbindung wurde als violetter Körper erhalten, als eine ätherische Phenazinlösung zu einer solchen von Benzophenonphenylimid-dinatrium gefügt wurde.

0,4167 g Subst.: 0,1560 g Na_2SO_4.

$C_{24}H_{16}N_4Na_2$ Ber. Na 11,3 Gef. Na 11,70.

In Berührung mit Wasser verwandelte sich diese Substanz in die schönen blauen, bei 224—226° schmelzenden Nadeln eines Körpers, der als Chinhydron[2]) aus 1 Molekül Phenazin und Dihydrophenazin aufzufassen ist.

---

[1]) Claus, A. **168**, 15 (1873).

[2]) Über Salze dieses Chindydrons vgl. z. B. Hinsberg u. Garfunkel, A. **292**, 260 (1896).

Digitized by Google

0,1757 g Subst.: 23,9 ccm N_2 (24°, 756 mm).

$C_{24}H_{18}N_4$ Ber. N 15,5 Gef. N 15,6.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Chinhydrons in siedendem Alkohol, in dem es sich mit hellgelber Farbe (unter Dissoziation) löst. Beim Erkalten aber scheidet sich wieder die tiefblaue Verbindung ab.

III, 1. Acetophenon-ketazin.

Darstellung nach Curtius.[1]) Die ätherische Lösung färbte sich mit Natrium momentan rot. Das beim Versetzen mit Alkohol hinterbleibende gelbe Öl konnte nicht in reiner Form erhalten werden; es roch nach Ammoniak und Acetophenon und schied beim Stehen Ausgangsmaterial ab. Unter diesen Umständen wurde nur durch Analyse des mit Kohlendioxyd entstehenden gelblichen Natriumsalzes bewiesen, daß pro Molekül Azin 4 Atome Natrium aufgenommen worden waren.

0,2379 g Subst.: 0,4126 g CO_2, 0,0848 g H_2O. — 0,2552 g Subst.: 11,18 ccm N_2 (18°, 753 mm). — 0,2246 g Subst.: 0,1242 g Na_2SO_4.

$C_{20}H_{16}O_8N_2Na_4$	Ber.	C 47,6	H 3,2	N 5,6	Na 18,3
	Gef.	„ 47,3	„ 4,0	„ 5,1	„ 17,9.

III, 2. Benzophenon-ketazin.

Darstellung nach Curtius.[2]) Die ätherische Lösung färbte sich mit Natrium momentan violettschwarz, und nach kurzer Zeit bedeckte sich die Wandung der Röhre zum Teil mit den fuchsinglänzenden Kryställchen der festen alkaliorganischen Verbindung.

Beim Zersetzen mit Alkohol wurde ein gelbes, sehr viscoses Öl erhalten, das, mit Methylalkohol verrieben, schnell zu einer hellgelblichen festen Masse erstarrte und sich aus Methyl- und Äthylalkohol vorzüglich umkrystallisieren ließ. Die so erhaltene Substanz konnte aber nicht bis zu einem scharfen Schmelzpunkt gebracht werden; sie verwandelte sich schon bei kurzem Stehen in schmierige Klumpen. Da wir vermuteten, daß das zu erwartende sym. *Dibenzhydryl-hydrazin* zum mindesten in unreinem Zustande luft-

[1]) J. pr. [2] 44, 167 (1891). [2]) J. pr. [2] 44, 198 (1891).

Digitized by Google

empfindlich sein würde, obwohl sein Entdecker Darapsky[1]) nichts darüber mitteilt, wiederholten wir die Aufarbeitung in einer Kohlendioxydatmosphäre. So wurden herrliche, farblose, harte Nadeln erhalten, die in unserer Stickstoffapparatur unter Kohlendioxyd abfiltriert und im Kohlendioxydstrom getrocknet wurden. Der im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmte Schmelzpunkt lag bei 138°, nachdem bei 131° schwache Sinterung begonnen hatte. Die Analyse ergab, daß das sym. *Dibenzhydryl-hydrazin* vorlag, dessen Schmelzpunkt Darapsky als unscharf von 120—133° angibt.

0,1146 g Subst.: 0,3588 g CO_2, 0,0686 g H_2O.

$C_{26}H_{24}N_2$	Ber.	C 85,7	H 6,6
	Gef.	„ 85,4	„ 6,7.

Die reine Substanz wird am besten unter Stickstoff eingeschmolzen aufbewahrt, obwohl sie auch an der Luft recht lange haltbar ist.

Das Natriumsalz der entsprechenden *Carbonsäure* bildete ein schwach fleischfarbenes Krystallpulver.

0,2314 g Subst.: 0,1065 g Na_2SO_4.

$C_{30}H_{20}O_8N_2Na_4$ Ber. Na 14,6 Gef. Na 14,9.

III, 3. Fluorenon-ketazin.

Darstellung nach Curtius.[2]) Das Azin wird am vorteilhaftesten aus Xylol umkrystallisiert. Prächtige, tief violette Nadeln, die ein braunes Pulver liefern. Ausbeute 14 g aus 20 g Keton. Die ätherische Lösung wurde mit Natrium schnell tiefbraun; es schieden sich schimmernde Krystalle vom Aussehen des Brillantgrüns ab.

Bei der Hydrolyse des alkaliorganischen Produktes mit Alkohol konnte in der Regel nur Ausgangsmaterial erhalten werden (s. unten). Nur selten und in geringer Menge konnte ein Körper isoliert werden, der aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Alkohol als schwach lachsfarbenes Krystallpulver herauskam, bei 174—175° schmolz und nach zwei-

[1]) J. pr. [2] 67, 179 (1903). Vgl. z. B. das sym. Di-[m-chlor-benzyl]-hydrazin, Curtius, J. pr. [2] 85, 185 (1912).

[2]) J. pr. [2] 86, 130 (1912).

Digitized by Google

stündigem Trocknen in der Trockenpistole (Toluol) Analysenwerte lieferte, die auf das erwartete sym. Difluorenyl-hydrazin[1]) stimmten.

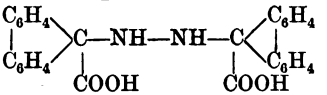
0,0648 g Subst.: 0,2055 g CO_2, 0,0336 g H_2O.

$C_{26}H_{20}N_2$	Ber.	C 86,7	H 5,5
	Gef.	„ 86,5	„ 5,8.

Eine Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse brachte die Behandlung mit Kohlendioxyd, die eine rotbraune Reaktionsmasse lieferte. Mit Wasser löste sich nur ein Teil von dieser, ein Teil blieb zurück und wurde durch Mischprobe als Ausgangsmaterial erwiesen. Beim Ansäuern der kalten wäßrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure schied sich ein voluminöser Ausfall ab, der sich gut aus Benzol umkrystallisieren ließ, bei 223,5° unter Zersetzung schmolz und stickstofffrei war. Eine Verbrennung der 2 Stunden in der Trockenpistole (Wasser) getrockneten Substanz bewies, daß die *α-Fluoren-9-carbonsäure* (s. S. 193) vorlag, was durch eine Mischprobe bestätigt wurde.

0,1142 g Subst.: 0,3341 g CO_2, 0,0490 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_2$	Ber.	C 80,0	H 4,8
	Gef.	„ 79,8	„ 4,8.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß das alkaliorganische Produkt auch in diesem Falle eine Komplexverbindung ist: Sie wird durch Kohlendioxyd zerlegt, und die aus der natriumorganischen Komponente über eine Tetracarbonsäure gebildete Säure  zerfällt in Stickstoff und 2 Moleküle Fluoren-9-carbonsäure. Zum Vergleich heranzuziehen wäre die Beobachtung von Darapsky[2]), daß beim Erhitzen von sym. Dibenzhydryl-hydrazin auf 150 bis 160° u. a. auch Zerfall in Stickstoff und Diphenylmethan eintritt.

[1]) Vielleicht ist die beschriebene Substanz identisch mit den von Curtius (a. a. O.) in geringer Menge erhaltenen Nadeln, die bei der Reduktion des Azins mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol entstanden und bei 173° zu einer grünen Masse schmolzen.

[2]) J. pr. [2] 67, 182 (1903).

Digitized by Google

III, 4. Benzalazin. (Bearbeitet von *Alfred Michael.*)

Benzalazin lieferte in ätherischer Lösung beim Schütteln mit Natriumpulver nach vorübergehender Blaufärbung eine blaustichig rote Lösung, aus der sich nach einigem Stehen, besonders in der Kälte, rubinrote Prismen abschieden, deren Analyse ergab, daß pro Molekül Azin 1 Atom Natrium aufgenommen worden war.

0,4121 g Subst.: 0,1184 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{12}N_2Na$ Ber. Na 10,0 Gef. Na 9,30.

Daß die nach dieser Tatsache bereits wahrscheinliche Kondensationsreaktion (siehe Tab. III, 4) tatsächlich eingetreten war, zeigte die Hydrolyse der alkaliorganischen Verbindung. Die ätherische Lösung hinterließ ein gelbliches Öl, das beim Reiben mit dem Glasstab schnell erstarrte. Aus Alkohol erhielten wir würfelförmige Krystalle, die bei 117 bis 118° unter Zersetzung schmolzen. Nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lag eine Verbindung der Formel $C_{28}H_{26}N_4$ vor.

0,1835 g Subst.: 21,8 ccm N_2 (19°, 741 mm).

Ber. N 13,4 Gef. N 13,5.

0,4088 g Substanz in 13,1 g Benzol: Depression 0,409°. Ber. 418. Gef. 381.

Der für das berechnete Molekulargewicht etwas zu niedrig gefundene Wert dürfte mit der Zersetzlichkeit der beschriebenen Verbindung zusammenhängen, die schon bei kurzem Aufbewahren verschmiert, wobei Gelbfärbung und Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Zur Bestätigung unserer Resultate wurde schließlich auch der bei der Umsetzung mit Kohlendioxyd erhaltene farblose Niederschlag isoliert und analysiert.

0,6130 g Subst.: 0,1750 g Na_2SO_4.

$C_{30}H_{24}O_4N_4Na_2$ Ber. Na 8,4 Gef. Na 9,2.

III, 5. Benzophenon-hydrazon. $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C{=}N.NH_2$.

Darstellung nach Curtius.[1]) Das Hydrazon entwickelte beim Zugeben von Natrium nur mäßig Wasserstoff; beim Schütteln dagegen entstand in der Röhre ein ziemlicher Druck,

[1]) J. pr. [2] 44, 194 (1891).

Digitized by Google

der von Zeit zu Zeit abgelassen wurde. Auf Zusatz von Alkohol entfärbte sich die gelbliche Lösung kaum. Aus dem Äther hinterblieb ein gelbliches Öl, das sehr bald zu schönen Krystalldrusen des Ausgangsmaterials erstarrte.

Um zu beweisen, daß Substitution eingetreten war, wurden zu dem aus 5 g Hydrazon erhaltenen Produkt 5 ccm Jodmethyl zugegeben. Nach Ablauf der Reaktion wurde die gelbliche Masse mit Wasser ausgeschüttelt und der Äther nach dem Trocknen abgedampft. Das gelbliche, in der Kälte außerordentlich zähe Öl wurde mit Äther verrührt und sich selbst überlassen. Es erstarrte sehr bald zu einem Krystallbrei, der abgesaugt wurde. Petroläther, Benzol, Toluol lösten nicht oder nur wenig, gut krystallisierte der Körper dagegen aus viel Essigester. Er schmolz dann scharf bei 226,5°, nachdem bei 210° Gelbfärbung eingetreten war, erwies sich als jodhaltig und wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Wasser als Heizflüssigkeit) getrocknet. Es lag das Jodmethylat des Benzophenon-methyl-hydrazons vor.

0,1929 g Subst.: 0,3607 g CO_2, 0,8064 g H_2O.

$C_{15}H_{17}N_2J$	Ber.	C 51,1	H 4,8
	Gef.	„ 51,0	„ 5,0.

III, 6. Benzophenon-diphenyl-hydrazon.

Darstellung in Anlehnung an Ciusa und Vecchiotti[1]: 1,5 g as. Diphenylhydrazin, wie es durch Zersetzen des Chlorhydrats[2]) mit Natronlauge, Ausäthern, Trocknen mit Ätzkali und Abdestillieren des Äthers gewonnen wird, werden im warmen Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,5 g Benzophenon in der eben ausreichenden Menge Eisessig vermischt. Nach einigen Stunden haben sich glänzende Blättchen abgeschieden. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 2 g.

Mit Natrium wurde die ätherische Lösung zunächst rot, dann schnell mißfarben und schließlich blauviolett.

Die beim Versetzen mit Alkohol entstehende farblose Lösung, die sich übrigens an der Luft schnell bräunte, wurde zweimal mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Dabei färbte sich die Masse schwach bläulich. In der wäßrigen Schicht begannen sich alsbald glitzernde

[1]) G. 52, [I], 128 (1922).

[2]) Siehe Vanino, Handbuch Bd. 2, 475 (1914).

Digitized by Google

Nädelchen auszuscheiden, deren Menge sich beim Einstellen in Eis so vermehrte, daß die Flüssigkeit breiig erstarrte. Die Substanz wurde nach dem Absaugen mit Aceton und Äther gewaschen, einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert und 3 Stunden in der Trockenpistole (Toluol) getrocknet. Der Schmelzp. 298° (unter Zersetzung) und das Ergebnis der Chlorbestimmung zeigten, daß das bereits bekannte Chlorhydrat des Benzhydrylamins vorlag.[1])

0,2638 g Subst.: 0,1532 g AgCl.

$C_{13}H_{14}NCl$ Ber. Cl 16,0 Gef. Cl 16,0.

Die ätherische Schicht wurde mit Wasser von der Salzsäure befreit, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, ein bräunliches Öl, wurde der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, wobei zwischen 200 und 220° eine farblose Flüssigkeit überging, die sehr schnell zu bei 54° schmelzenden Blättchen erstarrte. Letztere wurden durch Mischprobe (54°) und Schwefelsäure-Salpetersäurereaktion als Diphenylamin identifiziert.

Der Tatsache, daß die Hydrazone unter Spaltung der N,N-Bindung angegriffen werden, durchaus analog ist die bekannte Selbstzersetzung des Phenylhydrazins zu Anilin und Ammoniak (neben Benzol und Stickstoff). Auch in der Reddelienschen[2]) Theorie der Fischerschen Indolsynthese wird angenommen, daß z. B. das Aceton-phenylhydrazon durch auftretenden Wasserstoff im Imino-aceton und Anilin gespalten werden kann.

III, 7. Benzophenon-phenylhydrazon.

Darstellung[3]): 22 g frisch destilliertes Phenylhydrazin werden mit 33 g Benzophenon in 60 ccm Alkohol 5 Stunden am Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Propylalkohol umkrystallisiert. 40 g vom Schmelzp. 136°.

Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Natrium war nur ganz schwache Wasserstoffentwicklung zu beobachten.

---

[1]) Schmelzpunkt nach Biltz u. Seydel, B. 44, 411 (1911) bei 280°; nach Busch u. Leefhelm, J. pr. [2] 77, 14 (1908), sowie Leuckart u. Bach, B. 19, 2130 (1886) bei 270°.

[2]) A. 388, 179 (1912). [3]) Vgl. A. 232, 228 (1885).

Digitized by Google

Dann wurde unter deutlicher Erwärmung die Flüssigkeit unter Abscheidung eines leuchtend orangeroten Krystallpulvers rotbraun. Nach kurzem Schütteln ging die Farbe endlich in ein tiefes violettes Blau über.

Umsetzung mit Alkohol. Beim Versetzen mit Alkohol wurde die Lösung farblos. Wurde sie im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und das Gemisch einige Zeit sich selbst überlassen, so schieden sich zu Rosetten vereinigte, große Nadeln ab, die bei 285° unter Zersetzung schmolzen und *Benzhydrylamin-chlorhydrat* waren. Durch Krystallisation aus wenig Propylalkohol ließ sich der Zersetzungspunkt auf 295° erhöhen.

Umsetzung mit Alkohol. Isolierung des Benzhydryliden-benzhydrylamins: Die bei der Hydrolyse der alkaliorganischen Verbindung erhaltene Flüssigkeit wurde abgedampft. Das hinterbleibende Öl roch nach Anilin. Es wurde mit Petroläther zum Krystallisieren gebracht und konnte entweder aus Benzin (90—100°) in prächtig schimmernden, derben, gezackten Täfelchen oder aus Propylalkohol in seideglänzenden Nadeln erhalten werden. Schmelzp. 153°.

0,1050 g Subst.: 0,3468 g CO_2, 0,0604 g H_2O. — 0,1483 g Subst.: 4,79 ccm N_2 (17°, 760 mm).

$C_{26}H_{21}N$	Ber.	C 89,9	H 6,1	N 4,0
	Gef.	„ 90,1	„ 6,4	„ 3,8.

Konstitutionsbeweis: Etwas von der fraglichen Substanz wurde mit verdünnter Salzsäure kurze Zeit im Reagenzglas gekocht. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Öltröpfchen durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Der Äther hinterließ ein schnell zu Krystallen erstarrendes Öl, die Substanz schmolz bei 42—44° und erwies sich als Benzophenon. Beim Stehen der wäßrigen Schicht schieden sich in reichlicher Menge lange, farblose Nadeln aus, die bei 289° unter Zersetzung schmolzen und Benzhydrylamin-chlorhydrat waren.

Umsetzung mit Kohlendioxyd. Benzhydrylammoniumcarbonat: Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung verschwand die Blaufärbung sehr schnell, die dann sichtbare Rotfärbung aber erst sehr langsam. Beim Eingießen der ätherischen Suspension des erhaltenen farblosen Pulvers in Wasser trat Gasentwicklung auf, und nach wenigen Minuten begann die Abscheidung eines aus wollig verfilzten Nädelchen bestehenden Niederschlages, die nach 1 Stunde beendet war. (In der ätherischen Flüssigkeit waren nur geringe Mengen von Anilin und der Schiffschen Base vom Schmelzp. 153° vorhanden.) Man saugte ab, wusch mit ganz

Digitized by Google

wenig eiskaltem Alkohol, dann mit trocknem Äther und trocknete zur Analyse 8 Stunden bei 20° und 9 mm im Exsiccator. Der Körper erwies sich leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther und Benzin, schmolz unter Zersetzung scharf bei 103° und besaß der Analyse nach die Formel $C_{27}H_{23}O_3N_2$.

0,0918 g Subst.: 0,2555 g CO_2 und 0,0541 g H_2O. — 0,2371 g Subst.: 14,4 ccm N_2 (19°, 756 mm).

Ber.	C 75,7	H 6,5	N 6,5
Gef.	„ 75,9	„ 6,6	„ 7,1.

Beim Behandeln dieses Körpers mit konz. Salzsäure fand lebhafte Kohlendioxydentwicklung statt. Nach viertelstündigem Stehen wurden die ausgeschiedenen feinen Nädelchen abgesaugt; sie schmolzen nach dem Trocknen bei 298°. Mischprobe mit dem Chlorhydrat des Benzhydrylamins 295°. In dem Körper vom Zersetzungsp. 103° liegt demnach fraglos das normale Carbonat des Benzhydrylamins vor.

Selbstzersetzung des Benzhydrylammonium-carbonats. Benzhydrylammoniumcarbaminat hat nach der Literatur die Eigenschaft, beim Erhitzen im Bombenrohr auf 180—200° einen aus Alkohol mit Wasser fällbaren, in feinen Nadelbüscheln krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 144° zu liefern, der als Tribenzhydryl-amin angesprochen wird. Dazu sei noch bemerkt, daß die normale Selbstzersetzung eines Carbaminats unter den erwähnten Bedingungen die Bildung des analogen Harnstoffs wäre: $R.NH.COO.NH_3.R \longrightarrow H_2O + R.NH.CO.NHR$. Auch beim Erhitzen unseres Carbonats in Essigester und Erkaltenlassen schieden sich haarfeine, sternförmig gruppierte Nädelchen aus, die bei 145° schmolzen. Der Körper wurde auch erhalten beim Erhitzen des Carbonats auf 56° in der Trockenpistole (Aceton), Stehenlassen der erhaltenen, basisch riechenden Schmiere an der Luft und Umkrystallisieren der erstarrten Masse aus Essigester. Die neue Substanz wurde 2 Stunden in der Trockenpistole (Aceton) getrocknet, wobei sie zum Teil in herrlichen, zu Drusen vereinigten Stäbchen an die Wandungen sublimierte. Jedoch lag in ihr keineswegs das Tri-benzhydryl-amin vor, vielmehr hatte sie die — bisher unauflösbare — Bruttoformel $(C_{15}H_{17}NO_2)_x$. Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich nicht ausführen, da die Lösungen der Substanz keine Siedepunktserhöhung zeigten, also offenbar kolloid waren.

0,1934 g, 0,1284 g Subst.: 0,5224 g, 0,3478 g CO_2 und 0,1262 g, 0,0834 g H_2O. — 0,1819 g, 0,1374 g Subst.: 9,5 ccm, 6,8 ccm N_2 (20°, 757 mm).

Ber.	C 74,1	H 7,0	N 5,7
Gef.	„ 73,7, 73,9	„ 7,3, 7,3	„ 6,1, 5,7.

III, 8. Benzophenon-methylphenylhydrazon.

Darstellung: 18 g Benzophenon und 12 g as. Methylphenyl-hydrazin werden in 50 ccm Eisessig gelöst. Die orangegelbe Lösung wird bei 50°

Digitized by Google

zwei Tage sich selbst überlassen. Auf Zusatz von 20 ccm Wasser scheidet sich ein gelbrotes Öl ab, das nach einiger Zeit unter heftiger Erwärmung zu einem Krystallkuchen (19 g) erstarrt. Beim Versetzen mit mehr Wasser fällt ein braunes, bald erstarrendes Öl aus. Die beiden Krystallfraktionen werden gemeinsam in 120 ccm Methylalkohol gelöst. Beim langsamen Erkalten erhält man die schönen, gelben Prismen des Hydrazons vom Schmelzp. 81°. Ausbeute 20 g.

Die ätherische Lösung wurde mit Natrium zuerst rotbraun, dann tief blauviolett. Mit Alkohol entstand ein nach Methylanilin riechendes Öl, das beim Stehen mit Methylalkohol die S. 313 beschriebene Schiffsche Base vom Schmelzp. 153° ausschied, wie nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol durch eine Mischprobe erwiesen wurde. Auch hier war also das zweifellos primär entstandene Benzhydrylamin durch Oxydation in der schon bekannten Weise verändert worden.

IV, 2. Azomethan. (Bearbeitet von *Alfred Michael.*)

Das Ausgangsmaterial wurde nach Thiele[1]) aus dem Dichlorhydrat des Hydrazomethans gewonnen. Das Additionsprodukt an Azomethan liefert, wie nicht anders zu erwarten, nur eine schwach gelbliche ätherische Lösung.

Nach der Hydrolyse des Additionsproduktes wurde die ätherische Lösung mit wäßriger Salzsäure versetzt und sowohl die ätherische wie die wäßrige Schicht zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit einem Überschuß von konzentrierter Natronlauge versetzt und der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen und der Abdampfrückstand der so erhaltenen Flüssigkeit mit absolutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung nun wurde das Dichlorhydrat des Hydrazomethans mit alkoholischer Salzsäure gefällt und durch den Schmelzp. (163°) und die bekannten Reaktionen identifiziert.

Einwirkung von Kohlendioxyd auf die ätherische Lösung des alkaliorganischen Produkts führte zu einem gallertigen Niederschlag, der in der üblichen Weise isoliert wurde. Die Natriumbestimmung ergab mit genügender Genauigkeit, daß das Natriumsalz der *Hydrazomethan-N,N'-dicarbonsäure* vorlag.

(Ber. Na 23,95 Gef. Na 20,37.)

[1]) B. 42, 2578 (1909).

Digitized by Google

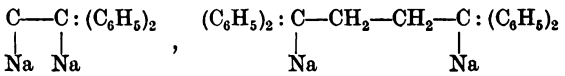
IV, 3. Tetra-phenyl-tetrazen.

Darstellung nach E. Fischer.[1]) Die erste Reaktion des Tetrazens mit Natrium besteht in einer katalytischen Stickstoffabspaltung unter Bildung von Tetraphenylhydrazin. Dieses wird dann von Alkalimetall weiter in 2 Moleküle Diphenylaminnatrium gespalten.[2])

Der Versuch verlief dementsprechend folgendermaßen: nach mehrwöchigem Schütteln, währenddessen wiederholt der entstehende Druck abgelassen worden war, wurde die hellgelbe, klare Lösung mit Methylalkohol versetzt. Dabei bildete sich ein dicker, flockiger Niederschlag, der auf Zusatz von Wasser wieder verschwand. Der Ätherrückstand wurde mit reichlich Ligroin verrieben und durch Filtrieren von etwas ungelöster Substanz befreit. Aus dem Ligroin hinterblieben beim Abdunsten herrliche Blättchen, die für sich und mit Diphenylamin gemischt bei 53° schmolzen und auch die Schwefelsäure–Salpetersäure-Reaktion des Diphenylamins gaben. Der Schmelzpunkt ließ sich durch Umkrystallisieren aus Petroläther (40—60°) auf 54° erhöhen.

Kapitel 2. Chemische Eigenschaften der Additionsprodukte.

Wie auf S. 9 besprochen wurde, unterscheiden sich die beiden Typen von Alkaliadditionsprodukten an Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen, nämlich das Dinatrium-tetraphenyl-äthan und das Dinatrium-tetra-phenyl-butan



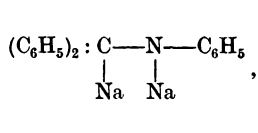
grundlegend in ihrem Verhalten gegen viele Reagenzien. Während die erstgenannte Verbindung sich im wesentlichen wie ein Gemisch von Tetraphenyläthylen und sehr reaktionsfähigem Natrium verhält, reagiert das Dinatriumtetraphenylbutan wie eine Grignardsche Verbindung.

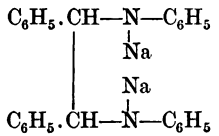
Derselbe Unterschied besteht in der Reihe der Additionsprodukte an Kohlenstoff–Stickstoff-Doppelbindungen. Wir

[1]) A. 190, 182 (1877).
[2]) Schlenk u. Marcus, B. 47, 1673 (1914).

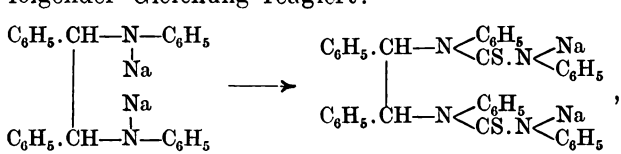
Digitized by Google

haben als typische Beispiele das Benzophenon-phenylimid-di-natrium und das Benzylidenanilin-natrium





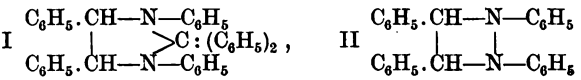
untersucht und festgestellt, daß auch ersteres leicht sein Alkalimetall abstößt, während letzteres zu Substitutionsreaktionen neigt. (Doch ist auch bei ihm ein gewisses Bestreben, das Metall als solches abzugeben, unverkennbar.) Dieser Unterschied drückt sich im Verhalten der beiden alkaliorganischen Produkte gegen Quecksilber besonders instruktiv aus. Während dieses Metall aus dem Benzophenonphenylimid-di-natrium glatt das Alkalimetall herausnimmt (Versuch 1), erweist sich das Benzylidenanilin-natrium gegen die Einwirkung von Quecksilber völlig resistent (Versuch 11). Bei den Versuchen mit Benzophenon-phenylimid-di-natrium wurde nur darauf Wert gelegt, das regenerierte Benzophenon-phenylimid zu isolieren und zu identifizieren. Das gelang in allen untersuchten Fällen, nämlich bei der Einwirkung von Jodmethyl (Versuch 2), Benzoylchlorid (Versuch 3), Benzoesäurephenylester (Versuch 4), insbesondere im Falle der Reaktion mit Phenylsenföl (Versuch 5), das auch in dieser Reihe also eine Unterscheidung der Typen von Additionsprodukten erlaubt, indem nämlich 1,2-Dinatriumadditionsprodukte in Reaktion mit Phenylsenföl das Natrium einfach abstoßen, während Benzylidenanilin-di-natrium mit Phenylsenföl (Versuch 6) nach folgender Gleichung reagiert:



Das daraus durch Hydrolyse erhaltene Derivat des Diphenylthioharnstoffs zeichnet sich durch sein großes Krystallisationsvermögen aus. Substitution wurde weiterhin bei der Einwirkung von Jodmethyl (Versuch 7) auf Benzylidenanilin-natrium beobachtet.

Digitized by Google

Unerwartet waren dagegen folgende Beobachtungen: Als wir Benzophenonchlorid auf Benzylidenanilin-natrium einwirken ließen, in der Hoffnung, so zu einem Hexaphenyl-tetrahydro-imidazol (I)



zu gelangen, erhielten wir als einziges faßbares Produkt Tetraphenyläthylen (Versuch 8). Das alkali-stickstoff-organische Produkt war also keine Kondensationsreaktion eingegangen, sondern hatte nur sein Natrium für die Chlorentziehung aus dem Benzophenonchlorid zur Verfügung gestellt. Jedoch glückte es uns nicht, das Schicksal des stickstoffhaltigen Restes aufzuklären. Dagegen gelang es uns, bei den Reaktionen des Benzyliden-anilin-natriums mit Benzoesäureäthylester (9) und Benzaldehyd (10), die nach demselben Typus verlaufen wie die Einwirkung des Benzophenonchlorids, d. h. unter einfacher Natriumabspaltung aus der stickstoffhaltigen Verbindung, ein — und zwar in beiden Fällen dasselbe — sauerstofffreie Produkt zu fassen, dem mit einiger Wahrscheinlichkeit die Formel II zuzuschreiben ist. Daß ein solcher Körper durch Natriumabspaltung aus der alkali-stickstoff-organischen Verbindung entstehen kann, ist ohne weiteres plausibel.

Versuche.

Versuche mit Benzophenonphenylimid-di-natrium.

(Bearbeitet von *Robert Israel* und *Harry Willstädt*)

Das Ausgangsmaterial wurde nach Reddelien[1]) dargestellt.

1. *Quecksilber und Benzophenonphenylimid-di-natrium.*

5 g Benzophenonphenylimid wurden mit Natriumpulver über Nacht geschüttelt. Die vom überschüssigen Metall abfiltrierte Lösung wurde mit 300 g Quecksilber versetzt. Bereits bei kurzem Schütteln trat Entfärbung ein, und bei der üblichen Aufarbeitung des Röhreninhalts erhielten wir das Ausgangsmaterial zurück.

[1]) B. **46**, 2718 (1913).

Digitized by Google

2. *Jodmethyl und Benzophenonphenylimid-di-natrium.*

Das Additionsprodukt aus 5 g Benzophenonphenylimid wurde nach dem Dekantieren mit 6 g Jodmethyl versetzt, wobei unter Abscheidung von Natriumjodid eine gelbrote Lösung entstand. Aus ihr hinterblieb ein zähes, hellgelbes Öl, das beim Verreiben mit Alkohol bald erstarrte. Der feste Körper wurde aus einem Gemisch (9 : 1) von Petroläther (40—60°) und Benzin (90—100°) umkrystallisiert und so in hellgelben Tafeln erhalten, die für sich und im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial bei 113—114° schmolzen.

3. *Benzoylchlorid und Benzophenonphenylimid-di-natrium.*

Die vom Metall abdekantierte Lösung des Additionsproduktes aus 5 g Benzophenonphenylimid wurde mit 6 g Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung verfärbte sich unter Abscheidung von Natriumchlorid. Aus dem Äther hinterblieb ein rotgelbes Öl, das beim Verreiben mit Aceton krystallin wurde. Der Krystallbrei wurde scharf abgesaugt und wie oben gereinigt und als Ausgangsmaterial identifiziert.

4. *Benzoesäurephenylester und Benzophenonphenylimid-di-natrium.*

Das Additionsprodukt aus 5 g Benzophenonphenylimid wurde mit einer ätherischen Lösung von Benzoesäurephenylester versetzt, wobei sich unter schwacher Erwärmung eine trübe, etwas violettrote Lösung bildete. Die Farbe rührte zweifellos von der Einwirkung von Natriumresten auf den Ester her; sie verschwand sofort auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Das aus dem Äther hinterbleibende Öl konnte durch Reiben mit dem Glasstab schnell zur Krystallisation gebracht werden. Reinigung und Identifikation als Benzophenon-phenylimid wie oben.

5. *Phenylsenföl und Benzophenonphenylimid-di-natrium.*

Die Einwirkung von 5,2 g Phenylsenföl auf die Lösung des aus 5 g Benzophenonphenylimid erhaltenen alkaliorganischen Produktes führte zu einer roten Lösung und einem schmutzigbraunen, auf Zusatz von Wasser wieder verschwindenden Niederschlag. Das Reaktionsprodukt roch stark nach Isonitril, einem Körper, der bei der Einwirkung von alkaliorganischen Verbindungen auf Senföle oft beobachtet werden kann und seine Entstehung einer einfachen Schwefelabspaltung durch Alkalimetall verdanken dürfte. In unserem Falle hatte das Auftreten von Isonitril den Nachteil, daß es zunächst die Krystallisation des Produktes verhinderte. Diese wurde schließlich durch längeres Verreiben mit sehr wenig kaltem Aceton erreicht. Die Krystalle wurden scharf abgesaugt, in der üblichen Weise gereinigt und als Ausgangsmaterial identifiziert.

Digitized by Google

Versuche mit Benzylidenanilin-natrium.

6. *Phenylsenföl und Benzylidenanilin-natrium.*

Zusatz von 4 g Phenylsenföl zu der Lösung der alkaliorganischen Verbindung aus 5 g Benzylidenanilin bewirkte sofortige Ausscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages. Die Umsetzung wurde durch zwölfstündiges Schütteln des Reaktionsproduktes in der Stickstoffröhre zu Ende geführt. Der erwähnte Niederschlag löste sich auf Zusatz von Wasser; sehr bald aber schieden sich zwischen den beiden Schichten farblose Krystalle aus, die sich in den üblichen Solvenzien unlöslich erwiesen, aus Dioxan dagegen in schönen, sechseckigen Platten vom Schmelzp. 263° erhalten wurden. Eine weitere Menge desselben Körpers gewannen wir beim Abdampfen der von der ausgeschiedenen Krystallisation abgetrennten ätherischen Lösung. Die Substanz, deren Bildung im theoretischen Teil (S. 317) formuliert ist, wurde zur Analyse 2 Stunden in der Trockenpistole (Xylol) getrocknet.

0,1079 g Subst.: 0,3006 g CO_2, 0,0550 g H_2O.

$C_{40}H_{34}N_4S_2$	Ber.	C 75,7	H 5,4
	Gef.	„ 76,0	„ 5,7.

7. *Jodmethyl und Benzylidenanilin-natrium.*

Auf Zusatz von 3 ccm (= 7 g) frisch destilliertem Jodmethyl wurde die Lösung der Natriumverbindung aus 5 g Schiffscher Base zunächst schmutzig braun, dann hellgelb unter Ausscheidung eines farblosen, krystallinen Niederschlages von Natriumjodid. Im Laufe der üblichen Aufarbeitung hinterblieb aus dem Äther ein zähes Öl, das nach mehrtägigem Stehen in eine bröckelige Krystallmasse überging, die an der Oberfläche braun, teilweise grün, im Innern weißlichgrün aussah. Sie löste sich spielend in Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroin und ließ sich vorzüglich aus Petroläther (40—60°) umkrystallisieren. Die farblosen, bei 127° (im geschlossenen Röhrchen) schmelzenden Krystalle des vorliegenden sym. *Di-N-methylanilido-diphenyläthans*, $(CH_3)(C_6H_5)N-CH(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-N(C_6H_5)(CH_3)$, wurden

Digitized by Google

zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet.

0,1130 g Subst.: 0,3543 g CO_2, 0,0742 g H_2O.

$C_{28}H_{28}N_2$	Ber.	C 85,7	H 7,1
	Gef.	„ 85,5	„ 7.3.

8. *Benzophenonchlorid und Benzylidenanilin-natrium.*

Beim Versetzen der Lösung des alkali-stickstoff-organischen Produkts (aus 5 g Benzylidenanilin) mit 3,7 g Benzophenonchlorid wurde die Lösung schmutzig rotbraun und blieb auch nach dem Durchschütteln mit Wasser rot. Schon während des Eindampfens schieden sich gelbliche Krystalle aus; ihre Menge vermehrte sich, als das aus dem Äther hinterbleibende rohe Reaktionsprodukt mit Benzin verrieben wurde. Aus Essigester schwach gelbliche, unregelmäßig ausgebildete Oktaeder vom Schmelzpunkt 220—221°, die durch Analyse und Mischprobe als *Tetraphenyläthylen* erkannt wurden.

4,621 mg Subst.: 15,830 mg CO_2, 2,55 mg H_2O.

$C_{26}H_{20}$	Ber.	C 94,0	H 6,0
	Gef.	„ 93,4	„ 6,2.

Ein weiteres Produkt konnte nicht gefaßt werden.

9. *Benzoesäureäthylester und Benzylidenanilin-natrium.*

Die Lösung des Natrium-Additionsproduktes aus 5 g Benzylidenanilin wurde mit 4,1 g Benzoesäureäthylester versetzt. Dabei verfärbte sie sich etwas, und eine geringe Menge eines gallertigen Niederschlages von Natriumäthylat fiel aus. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein zähes, gelbes Öl, das beim Verreiben mit Benzin rasch in weiße Krystalle überging. Leicht löslich in Benzol, Methylalkohol und Alkohol. Aus Benzin zu Rosetten vereinigte Prismen vom Schmelzp. 153—154°, die zur Analyse 3 Stunden in der Trockenpistole (Benzol) getrocknet wurden.

4,741 mg Subst.: 14,830 mg CO_2, 2,82 mg H_2O.

$C_{26}H_{22}N_2$	Ber.	C 86,2	H 6,1
	Gef.	„ 85,3	„ 6,7.

Die Analysenwerte stimmen am besten auf einen Körper der Formel II (Seite 318).

Digitized by Google

10. *Benzaldehyd und Benzylidenanilin-natrium.*

Die Lösung des Additionsproduktes (aus 5 g Schiffscher Base) wurde mit 3 g Benzaldehyd versetzt. Es schied sich sofort ein flockiger, weißer Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Wasser wieder löste. Der Ätherrückstand krystallisierte beim Verreiben mit Aceton in einigen Stunden. Aus Alkohol wurde ein Gemisch von schwach gelben Drusen und sehr wenigen langen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Trennung durch Auslesen. Die Drusen waren mit der in Versuch 9 beschriebenen Substanz identisch (Mischprobe). Die Nädelchen, die sich beim Pulvern stark reibungselektrisch erwiesen, konnten dagegen ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden.

11. *Quecksilber und Benzylidenanilin-natrium.*

Die ätherische Lösung der alkaliorganischen Verbindung (aus 5 g Benzylidenanilin) wurde nach dem Abdekantieren vom überschüssigen Metall mit 500 g Quecksilber 2 Tage geschüttelt. Eine sichtbare Veränderung trat dabei nicht ein. Versetzen des Reaktionsgemisches mit Alkohol und Aufarbeitung in der üblichen Weise lieferte das sym. Di-anilino-di-phenyläthan vom Schmelzp. 136°, das auch durch direkte Hydrolyse der alkalistickstofforganischen Verbindung gewonnen wird.[1]) Eine Einwirkung des Quecksilbers hatte also nicht stattgefunden.

[1]) B. **47**, 473 (1914).

(Fortsetzung in Band 464.)

(Abgeschlossen am 12. Juni 1928.)

Digitized by Google